



Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan koulutusohjelma

Jenna Penttinen

Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat metalli-orgaanisen runkorakenteen ohutkalvot ALD/MLD-menetelmällä

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 12.09.2016
Valvoja: Professori Maarit Karppinen
Ohjaaja: DI Mikko Nisula

Tekijä Jenna Penttinen

Työn nimi Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat metalli-orgaanisen runkorakenteen ohutkalvot ALD/MLD-menetelmällä

Laitos Kemian laitos

Professuuri Epäorgaaninen kemia

Professuurikoodi Kem-35

Työn valvoja Professori Maarit Karppinen

Työn ohjaaja DI Mikko Nisula

Päivämäärä 12.09.2016

Sivumäärä 85

Kieli Suomi

Metalli-orgaaniset runkorakenteet (MOF) soveltuvat niiden huokoisuudesta, muunneltavuudesta ja kiteisyydestä johtuen moniin käyttökohteisiin. Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat MOF-rakenteet soveltuvat esimerkiksi kaasun varastointiin, sensoreiksi ja akkuihin elektrodimateriaaleiksi. Tämä diplomityö vertailee alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia metalli-orgaanisia runkorakenteita.

MOF-rakenteen kasvatus ohutkalvomuotoon luo uusia sovelluskohteita. Mikroakuissa orgaanisen elektrodin vaatimuksena on ohutkalvon kolmiulotteinen rakenne, mikä lisää sen pinta-alaa, jolloin tehokkuus on suurempi ja varauksen kuljettajan diffuusioreitti lyhempi. Yhdistetyllä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä (ALD/MLD) voidaan kasvattaa laadukasta ohutkalvoa kolmiulotteiselle substraatille.

Diplomityön kokeellisessa osuudessa tavoitteena oli kasvattaa natriumiin, kaliumiin ja magnesiumiin perustuvia kiteisiä metalli-orgaanisen runkorakenteen ohutkalvoja yhdistetyllä ALD/MLD-menetelmällä. Orgaanisina lähtöaineina kasvatuksissa käytettiin tereftalaattihappoa ja 3,5-pyridiiniidikarboksylihappoa. Ohutkalvonäytteiden paksuutta, kiteisyyttä ja koostumusta analysoitiin. Näytteiden kiteisyyttä ja stabiilisuutta kosteus- ja lämpökäsittelyissä tutkittiin. Tuloksia vertailtiin keskenään ja kirjallisuuslähteisiin. Kokeellisessa osuudessa löydettiin kuusi uutta MOF-ohutkalvorakennetta.

Avainsanat ALD/MLD, alkali- ja maa-alkalimetallikarboksylaatti, atomi- ja molekyylikerroskasvatus, metalli-orgaaninen runkorakenne, MOF

Author Jenna Penttinen

Title of thesis Alkali and Earth Alkaline -based Metal-Organic Framework Thin Films by ALD/MLD

Department Department of chemistry

Professorship Inorganic chemistry

Code of professorship Kem-35

Thesis supervisor Professor Maarit Karppinen

Thesis advisor M.Sc. Mikko Nisula

Date 12.09.2016

Number of pages 85

Language Finnish

Metal-organic framework (MOF) structure has many potential applications because of its porosity, transformability and crystallinity. MOF-structures based on alkali and earth alkaline metals can be used for example for gas storage, as sensors and as electrode materials in batteries. This thesis compares metal-organic framework structures based on alkali and earth alkaline metals.

In battery applications, MOF-structure is more useful in thin film form. In micro batteries 3D-structure of the organic electrode is required, because of the larger area, shorter charge carrier diffusion path and higher power density. Thin films of good quality can be deposited on 3D-substrate with atomic and molecular layer deposition (ALD/MLD).

In the experimental section of the thesis, the aim was to deposit crystalline MOF thin films based on sodium, potassium and magnesium by ALD/MLD. Terephthalate acid and 3,5-pyridinedicarboxylic acid were used as the organic precursors in the depositions. Thin film thickness, crystallinity and composition were analyzed. Thin film crystallinity and stability were examined in humidity and heat treatments. Results were compared with each other and to literature sources. In the experimental section, six new MOF thin film structures were discovered.

Keywords ALD/MLD, alkali and earth alkaline carboxylate, atomic and molecular layer deposition, metal-organic framework, MOF

Alkusanat

Tämä diplomityö on tehty Aalto-yliopistolle. Haluan kiittää Kemian tekniikan korkeakoulun epäorgaanisen kemian osaston henkilökuntaa neuvoista reaktorin ja mittauslaitteiston käytössä.

Erityisesti kiitän ohjaajaani DI Mikko Nisulaa työn tarkastamisesta ja mielenkiintoisen tutkimuskohteen valitsemisesta. Suuret kiitokset lausun valvojalleni professori Maarit Karppiselle.

Espoo 12.09.2016

Jenna Penttinen

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Metalli-orgaaninen runkorakenne (MOF).....	3
3	Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat metallikarboksylaattirakenteet.....	5
3.1	Yleistä.....	5
3.2	Litiumkarboksylaattirakenteet	7
3.3	Natriumkarboksylaattirakenteet	11
3.4	Kaliumkarboksylaattirakenteet.....	14
3.5	Magnesiumkarboksylaattirakenteet	15
3.6	Kalsiumkarboksylaattirakenteet	20
3.7	Alkali- ja maa-alkalimetallikarboksylaattirakenteiden vertailu	22
4	MOF-ohutkalvot.....	27
4.1	Yleistä.....	27
4.2	MOF-ohutkalvojen käyttökohteet	28
4.3	MOF-ohutkalvojen valmistusmenetelmät	30
4.4	MOF-ohutkalvojen valmistusmenetelmien vertailu	32
5	Ohutkalvojen kasvatus ALD/MLD-menetelmällä	33
5.1	ALD/MLD-menetelmä	33
5.2	MOF-ohutkalvojen kasvatus ALD/MLD-menetelmällä	37
5.3	Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat ohutkalvomoduulit.....	39
	KOKEELLINEN OSA.....	47
6	Kokeellisen osan tavoite	47
7	Ohutkalvonäytteiden valmistus.....	47
7.1	Lähtöaineet ja niiden valmistus.....	47
7.2	ALD/MLD-laitteisto ja kasvatusparametrit.....	49
8	Ohutkalvonäytteiden karakterisointi	50
8.1	Röntgenheijastus ja alhaisen tulokulman röntgendiffraktio	50
8.2	Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia.....	50
8.3	Kosteus- ja lämpökäsittelyt	51
8.4	Uv-vis spektrofotometria.....	52
9	Ohutkalvonäytteiden mittaustulokset.....	52
9.1	Ohutkalvojen paksuuden ja kiteisyyden määrittäminen	52
9.2	Ohutkalvojen koostumuksen määrittäminen	62
9.3	Ohutkalvojen stabiilisuus kosteus- ja lämpökäsittelyissä.....	67

9.4	Ohutkalvonäytteiden valon läpäisykyky ja heijastavuus.....	75
10	Tulosten vertailu ja johtopäätökset	76
11	Yhteenveto	82
12	Jatkotutkimusehdotukset	83
	Lähteet.....	85

Lyhenteet ja merkinnät

ALD/MLD	atomi- ja molekyylikerroskasvatus (Atomic and Molecular Layer Deposition)
BPDA	bifenyyli-4,4'-diasetaattihappo
BPDC	bifenyylidikarboksylaatti
BTC	bentseenitrikarboksylaatti
CVD	kemiallinen kaasufaasikasvatus (Chemical Vapor Deposition)
DHTP	dihydroksitereftalaatti
DMF	dimetyyliformamidi
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektrometria (Fourier Transform Infra-Red Spectrometry)
GIXRD	alhaisen tulokulman röntgendiffraktio (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)
GPC	yhden kasvatuskierroksen kasvunopeus (Growth per Cycle)
HKUST-1	kupari-1,3,5-bentseenitrikarboksylaatti, MOF-199 (Hong Kong University of Science and Technology).
IRMOF	isoretikulaarinen sarja MOF-rakenteista
LiPON	litiumfosforioxynitridi
LPE	nestefaasiepitaksia (Liquid Phase Epitaxy)
QCM	kvartsikidemikrovaaka (Quartz Crystal Microbalance)
MIL-53	Skandium-1,4-bentseenidikarboksylaatti (Materials of Institut Lavoisier)
MITD	mikroaaltojen synnyttämä termaalinen kasvatus (Microwave-Induced Thermal Deposition)
MOF	metalli-orgaaninen runkorakenne (Metal-Organic Framework)
MOF-5	sinkki-1,4-bentseenidikarboksylaatti (IRMOF-1)
NDC	naftaleenidikarboksylaatti
PDC	pyridiinidikarboksylaatti
RH	suhteellinen ilmankosteus (Relative Humidity)
SAM	substraatin päälle itsestään asettuva ja muotoutuva pintakerros (Self-Assembled Monolayer)
SURMOF	pintaan kasvanut, kiteinen metalli-orgaaninen monikerroksinen apukerros (Surface Grown Metal-Organic Framework)

thd	2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni
TMA	trimetyylialumiini
TP	tereftalaatti (Terephthalate)
TPA	tereftalaattihappo (Terephthalic acid)
XRD	röntgendiffraktio (X-ray Diffraction)
XRR	röntgenheijastus (X-ray Reflectometry)
ZIF-8	sinkki-(2-metyyli-imidazolaatti) ₂ (Zeolitic Imidazolate Framework)

A	[g/mol]	keskimääräinen moolimassa
N _A	[mol ⁻¹]	Avogadron vakio
r _e	[m]	klassinen elektronin säde
Z		atomien järjestyslukujen keskiarvo
λ	[m]	röntgensäteilyn aallonpituus
ρ _e	[m ⁻³]	keskimääräinen elektronitiheys
ρ _m	[g/m ³]	tiheys
θ _c	[°]	kriittinen kulma
ν	[cm ⁻¹]	venymisvärähtely

1 Johdanto

Metalli-orgaaninen runkorakenne (MOF, Metal-Organic Framework) koostuu kahdesta rakennuselementistä: epäorgaanisesta kationista ja orgaanisesta osasta. Epäorgaaniset metallia sisältävät yhdisteet ovat yhdistymiskohtia, jotka yhdistyvät toisiinsa pysty- ja sivuttaissuunnassa orgaanisten molekyylien avulla. Lopullinen verkkomainen rakenne koostuu eräänlaisista molekyylihäkeistä [1]. Kiteiset MOF-materiaalit ovat saaneet paljon huomiota viime vuosina niiden suuren ominaispinta-alan ja pysyvän huokoisuuden takia. Lisäksi niissä yhdistyy orgaanisten ja epäorgaanisten huokoisten materiaalien hyötypuolet ja ominaisuudet [2].

MOF-rakenteeseen perustuva materiaali sopii moniin eri sovelluskohteisiin sen muunneltavuuden, huokoisuuden ja kiteisyyden takia. Huokoisuudesta johtuen kiderakenteella on kemiallisia, sähköisiä ja katalyyttisiä ominaisuuksia. Huokosten koko riippuu orgaanisesta molekyylisestä ja epäorgaanisesta metallin sisältävästä yksiköstä [3]. MOF-rakenteen huokosiin voidaan adsorboida molekyyliä, jotka aiheuttavat rakenteeseen vääntymistä ja synnyttävät mekaanista energiaa, jota voidaan mitata. Tällaista MOF-rakennetta voitaisiin hyödyntää sensoreissa [4].

MOF-rakenteet perustuvat yleensä anionisiin happidonoriligandeihin, useimmiten erilaisiin aromaattisiin polykarboksylaatteihin [5]. Siirtymämetalleihin perustuvissa metalli-orgaanisissa rakenteissa sidosvuorovaikutukset ovat kovalenttisia. Alkali- ja maa-alkalimetallien ja karboksylaattihappojen väliset sidosvuorovaikutukset ovat luonteeltaan ionisia suuren elektronegatiivisuuseron takia [6]. Ionisidoksista johtuen alkali- ja maa-alkalimetallikationit ovat herkkiä hydrolysoitumaan, jolloin s-ryhmän metalleja sisältävä MOF-rakenne on herkempi kosteudelle verrattuna siirtymämetalleihin perustuviin MOF-rakenteisiin [7]. Lisäksi s-ryhmän metallien ja karboksylaattihappiatomien välillä muodostuu suuren elektronegatiivisuuseron ja ioniluonteen takia vahvat sidosvuorovaikutukset [8]. Alkalimetalleista natrium ja kalium sekä maa-alkalimetalleista magnesium ja kalsium ovat yleisiä, halpoja ja ympäristöystävällisiä vaihtoehtoja sovelluskohteisiin. Niiden kevyestä atomipainosta johtuen huokoinen MOF-materiaali on kevyt, mistä on hyötyä sovelluksissa [6].

Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia MOF-rakenteita voitaisiin hyödyntää akkuteknologiassa elektrodimateriaalina [9]. Mikroakuissa vaatimuksena on elektrodin kolmiulotteinen ja kiteinen MOF-ohutkalvorakenne, jota voidaan kasvattaa yhdistetyllä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä (ALD/MLD, Atomic/Molecular Layer Deposition) [10,11]. Atomikerroskasvatus on kemiallinen kaasufaasimenetelmä ohutkalvojen kasvattamiseen, mikä perustuu vuorotteleviin ja itserajoittuviin pintareaktioihin. Reaktioiden itserajoittuvuus mahdollistaa ohutkalvojen tasalaatuisuuden ja paksuuden helpon kontrolloinnin [12].

Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia kiteisiä metalli-orgaanisia ohutkalvomoduuleja on tutkittu vähän. On epäselvää, miksi osa ohutkalvoista kasvaa amorfisena ja osa kiteisenä. Osa alun perin amorfisista ohutkalvoista saattaa kiteytyä ilmankosteuden avulla. Joissain tilanteissa ALD/MLD-menetelmällä valmistetut amorfiset ohutkalvot voidaan kiteyttää solvotermaalisella valmistusprosessilla [13].

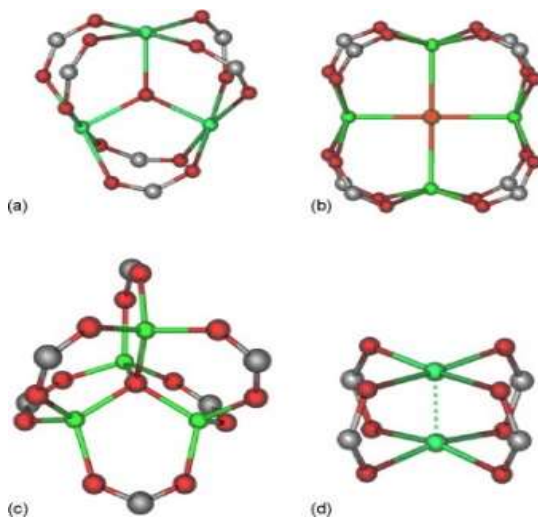
Kirjallisuusosion tarkoituksena on kartoittaa sopivia orgaanisia lähtöaineita alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvissa ohutkalvokasvatuksissa ALD/MLD-menetelmällä. Tämän diplomityön kirjallisuusosassa havainnollistetaan tarkemmin metalli-orgaanista runkorakennetta ja esitellään sen potentiaalisia sovelluskohteita, kuten akkusovelluksia. Tämän lisäksi käsitellään MOF-ohutkalvomoduuleja ja niiden kasvattamista ALD/MLD-menetelmällä. Diplomityön kokeellisen osuuden tavoitteena oli selvittää, saadaanko metalli-orgaanista ohutkalvoa kasvatettua kiteisenä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä eri lähtöaineilla. Ohutkalvokasvatuksissa käytettiin epäorgaanisena lähtöaineena Na^+thd^- , K^+thd^- ja $\text{Mg}(\text{thd})_2$:ta¹ ja orgaanisena lähtöaineena käytettiin sekä tereftalaattihappoa (TPA) että 3,5-pyridiinidikarboksylihappoa (3,5-PDC). Kirjallisuusosion ja kokeellisen osuuden yhteinen tavoite oli vertailla alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia karboksylaattirakenteita, jotta voitaisiin tehdä perusteltuja jatkotutkimusehdotuksia.

¹ (thd = 2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni)

KIRJALLISUUSOSA

2 Metalli-orgaaninen runkorakenne (MOF)

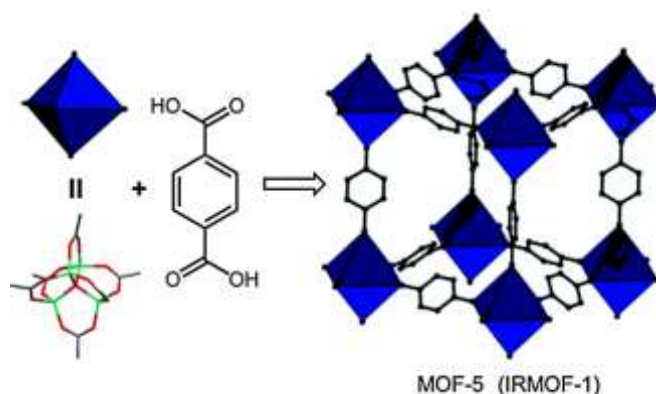
Tässä kappaleessa esitellään metalli-orgaaninen runkorakenne (MOF, Metal-Organic Framework). Muita nimityksiä MOF-rakenteille ovat huokoinen koordinaattorakenne (Porous Coordination Network) ja huokoinen koordinaatiopolymeeri (Porous Coordination Polymer) [14]. Tässä työssä käytetään MOF-lyhennettä kuvaamaan kyseistä rakennetta. Metalli-orgaaninen runkorakenne on kiinteän olomuodon hybridiyhdiste, jolla on zeoliittia muistuttava rakenne, mutta paremmat materiaaliset ominaisuudet [4]. Rakenne koostuu kahdenlaisista rakennuselementeistä: epäorgaanisista kationeista ja orgaanisista ligandeista. Epäorgaaniset metallia sisältävät yhdisteet ovat yhdistymiskohtia, jotka yhdistyvät toisiinsa orgaanisten molekyylien avulla pysty- ja sivuttaissuunnassa muodostaen molekyylihakkeja [1]. MOF-materiaalissa yhdistyy orgaanisten ja epäorgaanisten huokoisten materiaalien ominaisuudet [15]. Kuvassa 1 on havainnollistettu joitakin MOF-rakenteille tyypillisiä rakenneyksiköitä [14].



Kuva 1. Neljä MOF-rakenteen yksikköä: a) trigonaalinen tasomainen rakenne, jossa keskellä happi liittyneenä kolmeen metalliin; b) neliötasomainen rakenne, jossa keskellä happi liittyneenä neljään metalliin; c) tetraedrinen rakenne, jossa keskellä metalli liittyneenä neljään metalliin; d) tetragoninen myllyratasrakenne, jossa keskellä kaksi metallia. Punainen väri viittaa happiatomiin, vihreä metalliin ja harmaa hiileen. Muokattu lähteestä [14].

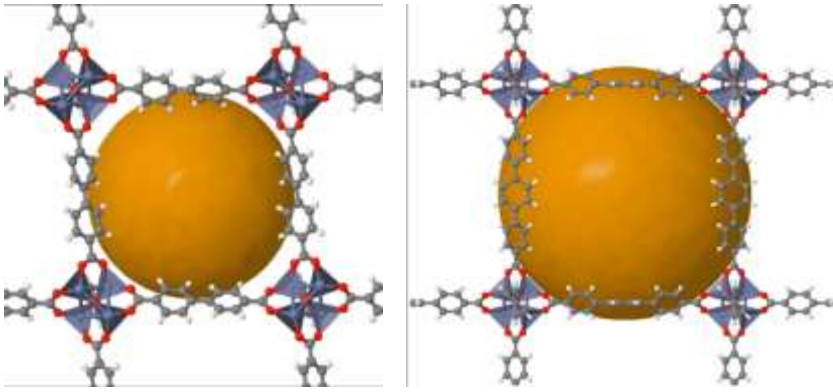
Usein MOF-rakenteissa orgaaniset yksiköt ovat joko kahdenarvoisia tai moniarvoisia karboksylaatteja, jotka kiinnittyessään epäorgaaniseen yksikköön muodostavat kolmiulotteisen rakenteen. MOF-rakenteelle on tyypillistä, että huokosten jakautuminen ja huokoskoot ovat tarkasti määritellyt. Huokoskokoa voidaan muuttaa vaihtelemalla orgaanista molekyyliä tai epäorgaanista metallin sisältävää yksikköä. MOF-materiaalin ominaispinta-ala yleensä vaihtelee 1000–10000 m²/g välillä. [16]

MOF-5 on esimerkki yleisestä ja tärkeästä MOF-rakenteesta, jonka molekyyli rakenne on havainnollistettu kuvassa 2. Siinä on epäorgaanisena osana sinkkioksidiklusteri (Zn₄O), joka yhdistyy toisiin sinkkioksidikeskuksiin jäykän bentseenidikarboksylaatin avulla. MOF-5:lla on vahva rakenne, ja sitä on tutkittu paljon kaasun varastoimis- ja erotussovelluksissa. [17]



Kuva 2. MOF-5:n kiderakenne (kutsutaan myös IRMOF-1) koostuu epäorgaanisesta Zn₄O-klusterista ja orgaanisesta bentseenidikarboksylaattista. Muokattu lähteestä [18].

MOF-5 kutsutaan myös IRMOF-1-lyhenteellä (IR = isorecticular). IR viittaa MOF-rakenteisiin, joilla on samanlainen topologia ja verkosto, mutta erikokoinen huokoskoko. Esimerkiksi IRMOF-10 (MOF-10) on myös osa MOF-5 sarjaa ja samoin IRMOF-16 (MOF-16). Kuvassa 3 on IRMOF-10 ja IRMOF-16 kiderakenteet. [19]



Kuva 3. Vasemmalla on IRMOF-10, jossa Zn_4O -metallikeskukset yhdistyvät toisiinsa 4,4'-bifenyylidikarboksylaatin (BPDC) avulla. Oikealla on IRMOF-16, jossa Zn_4O -metallikeskukset yhdistyvät toisiinsa p-terfenyyli-4,4'-dikarboksylaatin avulla. [19]

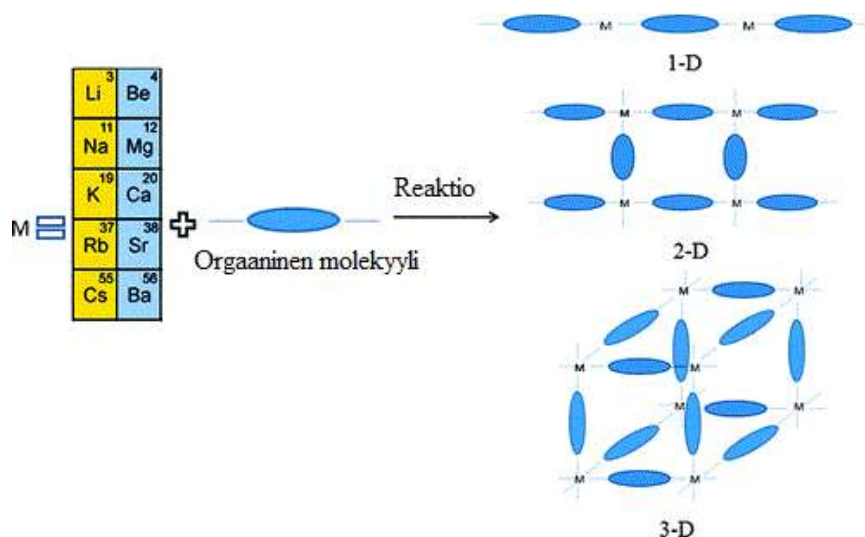
MOF-rakenteita on suuri määrä. Yksi tärkeä MOF-rakenne on MIL-53 (Materials of Institut Lavoisier), jossa ScO_6 -metallikeskukset ovat liittyneet toisiinsa 1,4-bentseenidikarboksylaatin avulla. MIL-53:n huokosten koko ja muoto muuttuu CO_2 -adsorboituessa huokosiin kuumennettaessa. Toinen esimerkki nimeämisestä on MOF-199 (HKUST-1, Hong Kong University of Science and Technology). HKUST-1-rakenteessa kuparimetallikeskukset yhdistyvät toisiinsa 1,3,5-bentseenitrikarboksyylihapon avulla. [19]

3 Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat metallikarboksylaattirakenteet

3.1 Yleistä

Alkali ja maa-alkalimetalleihin perustuvat MOF-materiaalit ovat potentiaalinen tutkimuskohde, koska alkalimetalleista natrium ja kalium ja maa-alkalimetalleista magnesium ja kalsium ovat suhteellisen kevyitä, halpoja, yleisiä ja ympäristöystävällisiä alkuaineita [6]. MOF-rakenteissa alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa käytetään yleensä anionisia monihampaisia happidonoriligandeja, jotka ovat silloittuneet metallikeskuksiin [60]. Yleisin käytetty orgaaninen molekyyli MOF-rakenteissa on aromaattinen polykarboksylaatti, koska sillä on jäykkä rakenne ja vahvat sidosvuorovaikutukset metallikeskusten ja karboksylaattihappiatomien välillä [8]. Usein alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvissa

MOF-rakenteissa käytetyt polykarboksylaattit sisältävät joko bentseeniä [61], pyridiiniä [62], naftaleeniä [63] tai bifenyylä [64]. MOF-rakenteen muodostumista edesauttaa, jos orgaanisen molekyylin karboksylaattiryhmät ovat lineaarisesti samansuuntaiset [6]. Kuvassa 4 on havainnollistettu syntyviä rakenteita alkali- ja maa-alkalimetallien ja aromaattisten karboksyylihappojen välillä.



Kuva 4. Alkali- ja maa-alkalimetallit muodostavat aromaattisten karboksyylihappojen kanssa yksi-, kaksi- ja kolmiulotteisia rakenteita. Muokattu lähteestä [6].

Siirtymämetalleihin perustuvissa MOF-rakenteissa sidosvuorovaikutukset ovat kovalenttisiä, mutta s-ryhmän metallien ja karboksylaattihapen väliset sidosvuorovaikutukset ovat luonteeltaan ionisia suuren elektronegatiivisuuseron takia. S-ryhmän metalleilla on suhteellisen iso varaustiheys ja ioniluonne, joten muodostuva sidos karboksylaattihapteen on vahva (Taulukko 1 ja Taulukko 2). Ioniluonteen takia on vaikeaa ennustaa ja kontrolloida lopullisen MOF-rakenteen koordinaatiogeometriaa, mutta orgaanisen lähtöaineen funktionaalisten ryhmien lineaarinen yhdensuuntaisuus voi helpottaa keskusmetallin koordinoitumisen selvittämistä rakenteessa [6]. Alkali- ja maa-alkalimetallikationit ovat herkkiä hydrolysoitumaan etupäässä ionisidosten takia, joten s-ryhmän metalleja sisältävä MOF-rakenne on herkempi kosteudelle verrattuna siirtymämetalleihin perustuviin MOF-rakenteisiin [7]. Kosteutta vastaan voidaan suojautua muodostamalla hydrofobisia ryhmiä MOF-rakenteessa olevien huokosten pinnalle, joko muuntelemalla orgaanisia ligandeja jälkisynteesin avulla [20]; käyttämällä alun perin orgaanisia ligandeja, joissa on hydrofobiset sivuketjut [21]; tai kasvattamalla hydrofobista pinta-aktiivista kerrosta syntetisoitujen materiaalien päälle [22].

Taulukko 1. Alkali- ja maa-alkalimetallien ominaisuudet. Muokattu lähteestä [23].

Metalli	Atomisäde (Å)	Ionisäde (Å)	Ionisaatio-energia (kJ/mol)	Elektro-negatiivisuus (Pauling)
Li	↓ 1,52	↓ 0,76	↑ 520	↑ 1,0
Na	↓ 1,86	↓ 1,02	↑ 496	↑ 0,9
K	↓ 2,27	↓ 1,38	↑ 419	↑ 0,8
Mg	↓ 1,60	↓ 0,72	↑ 1450	↑ 1,2
Ca	↓ 1,97	↓ 1,00	↑ 1145	↑ 1,0

Taulukko 2. Sidospituuksien vaihtelu s-ryhmän metallien ja karboksylaattihapen välillä. Muokattu lähteestä [24].

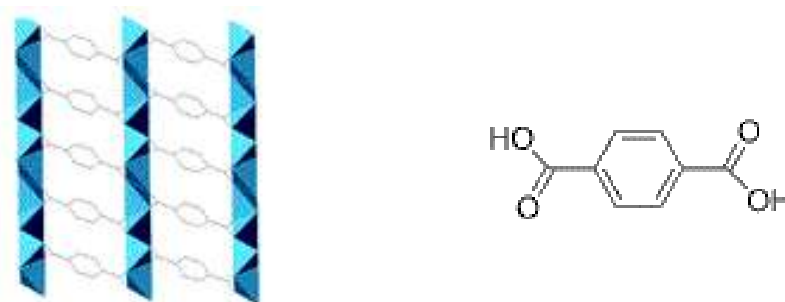
Metalli–O _{karboksylaatti}	Välimatka (Å)
Li–O	1,98
Na–O	2,43
K–O	2,80
Mg–O	2,07
Ca–O	2,43

3.2 Litiumkarboksylaattirakenteet

Litium on kevyt alkuaine, jolla on korkea varaustiheys. Se on kova Lewis-happo ja kationina sillä on alhainen +1-varaus. Yleensä muiden metalli-ionien, joilla on varaus +1, kuten Cu^+ :lla, on helpompi koordinoitua pehmeän happoluonteensa takia [25]. Siitä huolimatta litium soveltuu käytettäväksi keskusmetallina koordinaattorakenteissa. Litiumilla on taipumus muodostaa tetraedrisiä rakenteita karboksylaattihapen kanssa. Vaikka litiumilla on koordinaatiolukuna 4, saattaa tetraedrinen litiumkeskus silti vääristyä riippuen orgaanisen molekyylin luonteesta ja sen stereokemiasta [6].

Yleinen orgaaninen ligandi MOF-rakenteissa on tereftalaattihappo. Litiumtereftalaatin (Li_2TP) MOF-rakenteessa on antifuoriittityyppiset LiO -kerrokset, missä on kulmista jaetut dimeerit, jotka jakavat reunansa Li_4 -tetraedrin kanssa. Nämä MOF-rakenteen epäorgaaniset kerrokset ovat kytkeytyneet toisiinsa orgaanisten ligandien avulla muodostaen kolmiulotteisen verkoston. $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ -rakenteessa litiumkationit ovat tetraedrisesti

koordinoituneet ja TP-anionit ovat γ -pakkautuneet [26]. Kuvassa 5 on litiumtereftalaatti-rakenne ja tereftalaattihappomolekyyli (TPA).

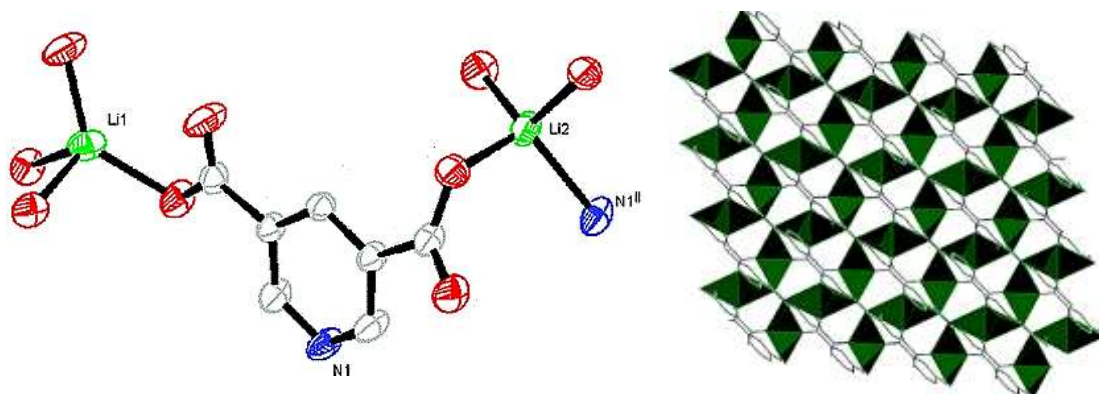


Kuva 5. Vasemmalla on litiumtereftalaatin kiderakenne [6] ja oikealla on bentseeni-1,4-dikarboksylihappo (TPA) [27].

Orgaanisina molekyyleinä MOF-rakenteissa alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa voidaan käyttää myös pyridiinipolykarboksylaatteja. Näistä syntyvien koordinaatioverkostojen ulotteisuus, koordinaatiogeometria ja sidosvuorovaikutusten voimakkuus metallikeskuksen ja karboksylaattihapen välillä riippuu vahvasti karboksyylihapporyhmien paikasta suhteessa aromaattisen renkaan pyridiylityyppeen [28]. Orgaaniset aromaattiset molekyylit lisäävät van der Waals -voimia ja rakenteeseen syntyy π -sidoksia. Pyridiinitypellä on vapaa elektronipari, joka myös sitoutuu MOF-rakenteessa [29].

Pyridiinidikarboksyylihapot, kuten 3,5-pyridiinidikarboksyylihappo (PDC), muodostavat litiumin kanssa kolmiulotteisia rakenteita. Li-3,5-PDC on tyypiatmosfäärissä vakaa vielä 550 °C lämpötilassa. Sen molekyylikaava on $C_7H_3NO_4Li_2$ ja avaruusryhmä $C2/c$. Rakenteessa kaksi särmänsä jakavaa litiummetallikeskusta muodostaa dimeerin. Nämä särmänsä jakavat dimeerit kiinnittyvät toisiinsa kärjistä muodostaen loputtoman yksiulotteisen litiumpolyedriketjun, jossa keskimääräinen etäisyys litiumatomien välillä on 2,72 Å. Litiumpolyedriketjut ovat liittyneet toisiinsa orgaanisten molekyylien avulla muodostaen tiheän kolmiulotteisen verkoston (Kuva 6). Jokainen 3,5-PDC molekyyli sitoutuu kolmen yksiulotteisen litiumpolyedriketjun kanssa. Ketjujen etäisyys toisistaan on suunnasta [100] 4,97 Å. Orgaaninen molekyyli ei kelatoidu tässä rakenteessa. Asymmetrinen yksikkö sisältää 3,5-PDC:n, ja kaksi samanlaista dimeerin muodostavaa litiummetallikeskusta. Jokainen litiummetallikeskus on mukana muodostamassa vääristynyttä tetraedriä koordinoituneena neljään erilaiseen orgaaniseen molekyyliin koordinaatioatomien kautta,

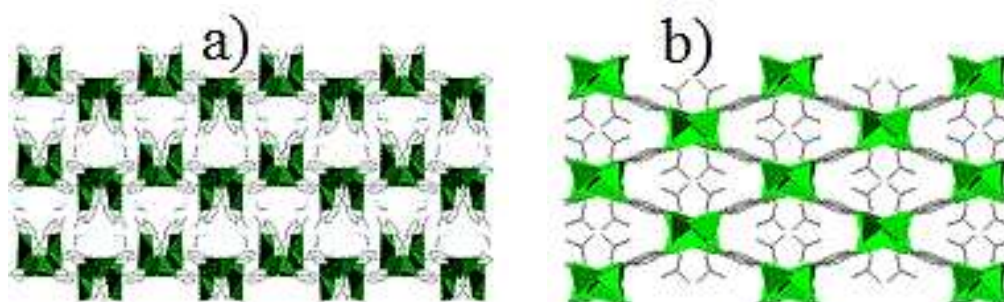
eli karboksylaattihapen tai pyridiylitypen kautta. Toinen litiummetallikeskus on sitoutuneena kolmeen happiatomiin tetraedrisesti ja toinen litiummetallikeskus on sitoutuneena neljään karboksylaattihapteen ja yhteen pyridiylityyppeen. Eli kaikki orgaanisen molekyylin karboksylaattihapet ovat sitoutuneet kahteen litiumatomiin, paitsi yksi happiatomeista on kiinnittynyt vain yhteen litiumatomiin. [30]



Kuva 6. Vasemmalla on Li_2 -3,5-PDC-yksikkö, jossa punainen väri viittaa happeen, vihreä litiumiin, harmaa hiileen ja sininen typpeen. Oikealla on Li_2 -3,5-PDC:n hilarakenne. [30]

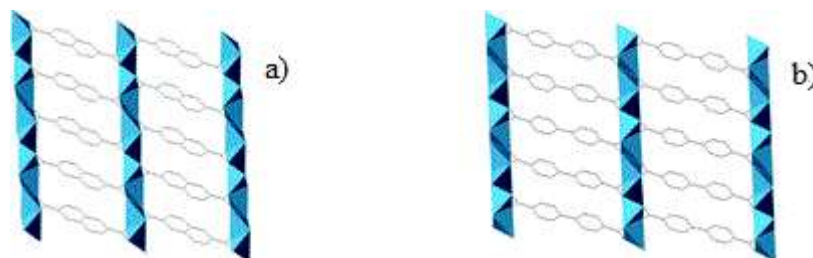
Litiumkeskukset muodostavat yleensä vääristyneitä tetraedrejä, mistä johtuen funktionaalisten ryhmien sijoittumisella aromaattisessa renkaassa on suuri merkitys topologian selvittämisessä. Sekä Li_2 -2,6- että Li_2 -3,5-PDC muodostavat kolmiulotteisen rakenteen. Näillä molemmilla PDC-molekyyleillä on karboksyylihappojen välillä sama 120° :n kulma. Litiumin, joka on kova happo, odotetaan vuorovaikuttavan enemmän karboksylaattihapen kanssa kuin pehmeän pyridiylitypen kanssa. Kuitenkin, pyridiylityppi vaikuttaa olevan vetävä voima rakenteen muodostumisen takana. Li_2 -2,6-PDC:lla on erilainen rakenne kuin Li_2 -3,5-PDC:lla. Rakenteessa on kaksi erilaista litiummetallikeskusta perustuen ligandien koordinoitumisominaisuuksiin. Toinen litiummetallikeskus on koordinoituneena neljään happeen ja toinen litiummetallikeskus on sitoutuneena kolmeen karboksylaattihapteen ja yhteen pyridiylityyppeen. Molemmilla 3,5- ja 2,6-PDC-rakenteilla litiummetallikeskuksilla on vääristynyt tetraedrinen koordinoituminen. Pyridiylitypen läsnäolo kahden karboksylaattiryhmän välissä parantaa ligandin kelatoitumista metallikeskukseen hilliten ligandin mahdollisia koordinoitumismuotoja käytettäessä 2,6-PDC:tä orgaanisena molekyylinä. 3,5-PDC:n kanssa kahden karboksylaattiryhmän sijainti pyridiylityyppeen nähden estää ligandia toimimasta kelatoituvana yhdisteenä, eli se käyttäytyy eri tavalla kuin 2,6-PDC. Molemmat rakenteet

ovat termisesti stabiileja yli 300 °C lämpötilassa typpiatmosfäärissä [28]. Kuvassa 7 on havainnollistettu Li_2 -2,6-PDC:n rakenne. Myös Li_2 -2,5-PDC:n hilarakenne on kuvassa vertailuksi.



Kuva 7. Litiumiin perustuvan koordinaattorakenteen eri isomeerit, joissa on pyridiinidi-karboksylaatteina: a) 2,6-PDC [30], ja b) 2,5-PDC [31].

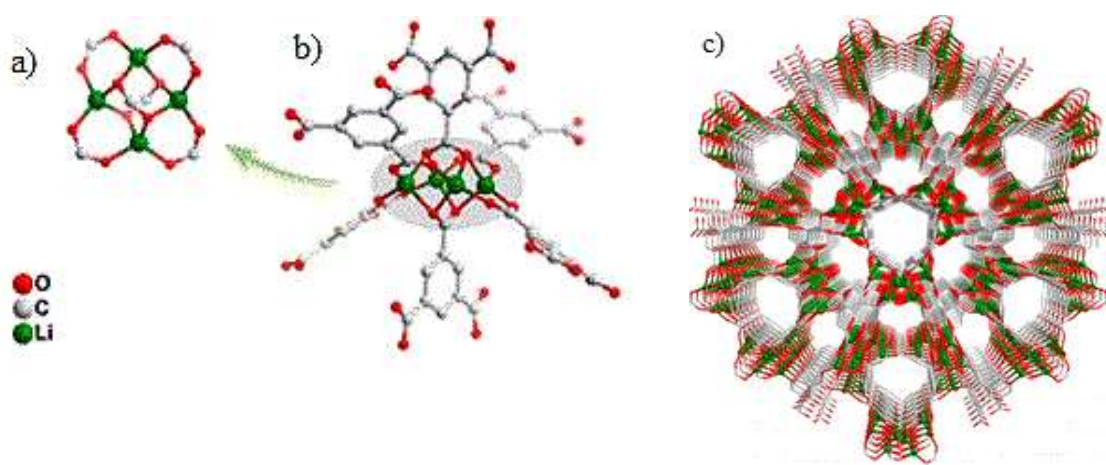
Jos käytetään isohkoja aromaattisia ligandeja, joilla on samalla tavalla suuntautuneet karboksylaattiryhmät, syntyy verkostoja, joissa epäorgaaniset yhtenäiset kerrokset ovat liittyneet toisiinsa orgaanisten molekyylien avulla (Kuva 8). Kevyitä MOF-rakenteita muodostuu esimerkiksi käyttämällä ligandeina 2,6-NDC:a (naftaleenidikarboksylaatti) [28] ja 4,4'-BPDC:a (bifenyylididikarboksylaatti) [32].



Kuva 8. Litiumin koordinaattorakenteet: a) 2,6-naftaleenidikarboksylaatti [28] ja b) 4,4'-bifenyylididikarboksylaatti [32].

Usein Li^+ muodostaa Li-O-ketjuja tai -kerroksia karboksylaattiryhmien kanssa, joten tarvitaan uusi lähestymistapa, kun halutaan muodostaa kolmiulotteisia rakenteita. Orgaaninen osa rakenteessa on isompi kuin epäorgaaninen osa, joten litiumin on hyvä olla suurempana klusterina rakenteessa. Lisäksi litium yksinään koordinoituu vain neljään ligandiin, ja klusterina sen koordinoitumista voitaisiin kasvattaa [33]. Muiden metalli-ionien, kuten Cu_2^{4+} -ionin, hyödyntäminen voi lisätä epäorgaanisen solmukohdan kokonaisvarausta positiivisemmaksi. Litiumin kohdalla tämä mahdollistaisi uuden tavan

valmistaa Li-MOF-rakennetta negatiivisista karboksylaattiligandeista. Litiumklustereiden sitoutuminen anionisten yhdisteiden kanssa muodostaa yleensä neutraalin yhdisteen [34]. Mielenkiintoista olisi löytää litiumklustereita, joilla olisi positiivinen varaus. Esimerkkinä tästä on MOF-rakenne, jossa Li_4 -tetrameeri yhdessä negatiivisten bentseenitrikarboksylaattianionien (BTC^{3-}) kanssa muodostaa avoimen runkorakenteen, jolla on hyvä hiilidioksidin sisäänottokyky. Kuvasta 9 nähdään, kuinka lopullinen rakenne koostuu negatiivisesti varautuneista $[\text{Li}_4(\text{COO})_6]^{2-}$ -ioneista. Li_4 -ryhmittymät muistuttavat M^{4+} -ionia, johon on kiinnittynyt 6 ligandia, mikä on harvinaista Li-MOF-rakenteelle [33].

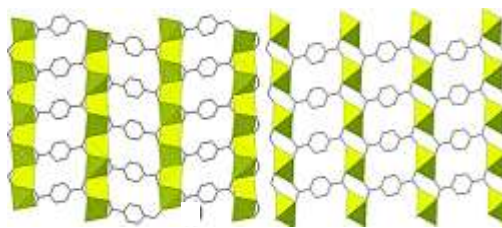


Kuva 9. Litiumkarboksylaatin runkorakenne: a) neliö Li_4 -tetrameeri, b) 6 bentseenitrikarboksylaattiligandia; c) avoimet kanavat runkorakenteessa. Muokattu lähteestä [33].

3.3 Natriumkarboksylaattirakenteet

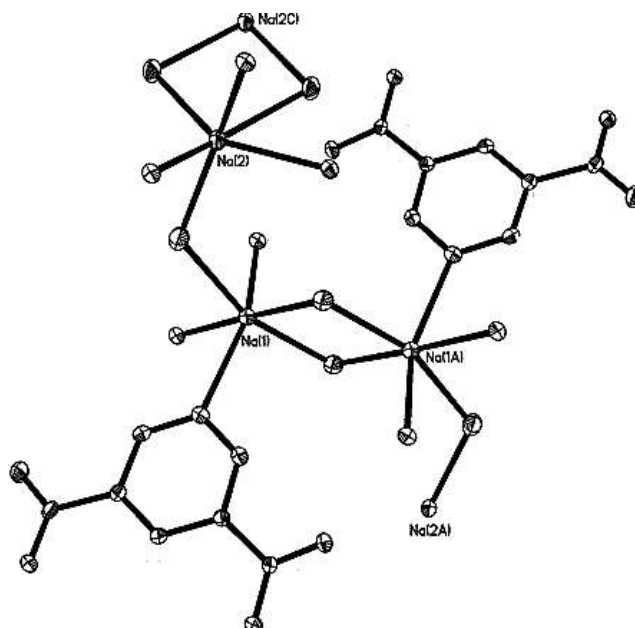
Natrium on isompi kooltaan kuin litium ja sillä on korkeampi polarisoituminen, joten se koordinoituu helposti veden kanssa. Se muodostaa usein yksi- ja kaksiulotteisia koordinaatioverkostoja [26]. Natriumiin perustuvat MOF-rakenteet ovat harvinaisempia sen suuren koordinaatioluvun takia, jolloin ligandien on vaikea mahtua keskusmetallin ympärille. Joustavan orgaanisen molekyylin avulla, jossa on karboksylaattiryhmät, voidaan mahdollistaa runkorakenteen stabiilisuus [35].

Myös natrium muodostaa MOF-rakenteita tereftalaattihapon kanssa, kuten litium. Tiheitä kolmiulotteisarakenteita saadaan aikaiseksi natriumtereftalaatin (Na_2TP) lisäksi $\text{Na}(\text{HTP})$:lla, jossa orgaaninen molekyyli on deprotonoituneena (Kuva 10) [26]. Natriumtereftalaatti rakenteessa ei ole vesimolekyyliä bulkkimuodossa [36].



Kuva 10. Natriumtereftalaattirakenteen topologia perustuu deprotonaatioasteeseen: kuvassa vasemmalla on Na_2TP -rakenne [6] ja oikealla on Na(HTP) -rakenne katsottuna [100]-suunnasta [26].

Kuten litiumin tapauksessa, myös natrium muodostaa 3,5-PDC-molekyylin kanssa kolmiulotteisen rakenteen, jossa natrium on oktaedrisesti koordinoitunut pyridyylityyppeen, karboksylaattihapteen ja vesimolekyyliin bulkkirakenteessa. Kaksiulotteisessa polyedrisissä $[\text{Na}_2(3,5\text{-PDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ on kahdentyyppisiä Na^+ -ioneja, joilla on sama koordinaatioluku 6. Natriumionit ovat vaihteittain järjestäytyneinä kolmen kaksoissidoksen avulla. Toinen natriumioneista on koordinoitunut viiteen happeen ja yhteen typpiatomiin, eli viiteen vesimolekyyliin ja yhden 3,5-PDC-ligandin tyyppeen. Tämän natriumkeskuksen koordinaatiogeometria on vääristynyt oktaedri, jossa neljä happiatomia ovat ekvatoriaalisesti neliötahkon muodossa. Typpi ja yksi happi ovat apikaalisesti oktaedrissa, eli kärkipaikoilla, jossa O-Na-N-kulma on $152,8^\circ$. Toisella natriumionilla on kolme sidosta vesimolekyyleihin ja kolme sidosta karboksylaatteihin, eli kuusi sidosta happiatomeihin. Tällä natriumionilla on myös vääristynyt oktaedrinen geometria, jossa vesimolekyylit ottavat oktaedrin kärkipaikat. Nämä natriumkeskukset ovat yhdistyneet toisiinsa yhden silloittuneen vesimolekyylin avulla ja kaksi kaksiytimistä yksikköä ovat vaihdellen järjestäytyneet. Rakenteessa on kahta erilaista topologiaa: siksak-muodostelma ja rengas-rakenne. Natriumkeskukset ovat siksak-topologiassa ja metallien etäisyydet toisistaan ovat noin $3,5 \text{ \AA}$. Lisäksi kuusi heksakoordinoitunutta Na^+ -ionia ja niihin koordinoituneet happiatomit muodostavat Na-O-Na-O renkaan [37]. Kuvassa 11 on Na-O-Na-O-tasoneliö.



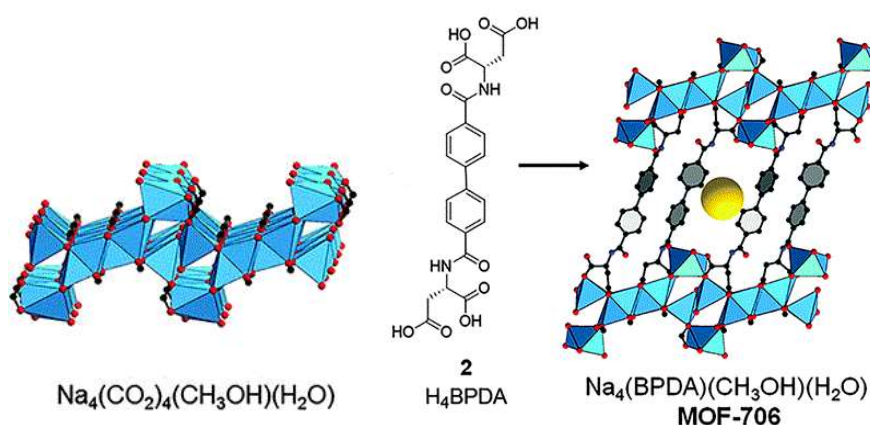
Kuva 11. Na₂-3,5-PDC-rakenne, jossa näkyy Na-O-Na-O-tasoneliö. Muokattu lähteestä [37].

Na₂-3,5-PDC kiteytyy trikliiniseen systeemiin, jonka avaruusryhmä on $P\bar{1}$, jossa neljän vesimolekyylliligandin vetyatomia ja kolmen karboksylaatin happiatomia muodostavat vetysidokset. Na₂-3,5-PDC menettää 25 % painostaan, eli kaiken koordinaatioveden 75–168 °C lämpötilassa. Sama massa säilyy 520 °C lämpötilaan asti tämän jälkeen, mutta rakenne tuhoutuu aikaisemmin, koska ligandit irtoavat. Na₂-3,5-PDC on siis stabiili natriumsuola. Kiderakenteessa naapureina olevat 3,5-PDC-ligandit ovat samansuuntaiset, mutta vaihdellen vastakkaisiin suuntiin. Ligandien keskustan etäisyys toisistaan on noin 3,5 Å, mikä on normaali välimatka π - π -vuorovaikutuksissa [37]. Kuvassa 12 on havainnollistettu Na₂-3,5-PDC:n hilarakennetta.



Kuva 12. Na₂-3,5-PDC:lla on kahden tyyppisiä kuusikoordinoituneita natriumkeskuksia vuorotellen, siksak-muodostelma ja Na-O-Na-O-tasoneliö. [37]

Natrium muodostaa MOF-rakenteen myös bifenyyl-4,4'-diasetaattihapon (BPDA) kanssa. $[\text{Na}_4(\text{BPDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$:lla on kolmiulotteinen runkorakenne (Kuva 13). Se kiteytyy siten, että yhdessä asymmetrisessä yksikössä on neljä natrium(I)keskusta, BPDA-ligandi ja kaksi vesimolekyyliä. Natriumatomit muodostavat O-C-O-karboksylaattisillan avulla kaksiulotteisia epäorgaanisia kerroksia, jotka yhdistyvät toisiinsa orgaanisten ligandien avulla. [35]

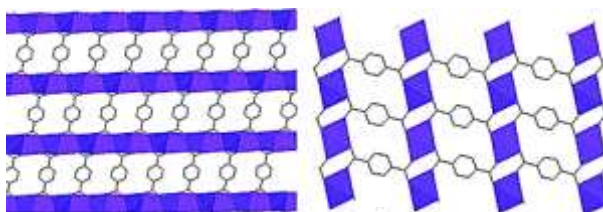


Kuva 13. $[\text{Na}_4(\text{BPDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$:n kolmiulotteinen rakenne, joka muodostuu kaksiulotteisista natriumoksidikerroksista, jotka ovat yhdistyneet toisiinsa orgaanisten H_4BPDA -ligandien avulla. Keskellä oleva pallo kuvaa huokoskokoa. Muokattu lähteestä [35].

3.4 Kaliumkarboksylaattirakenteet

Kaliumkarboksylaattirakenteita on tutkittu vähemmän kuin muita alkali- ja maa-alkali-karboksylaattirakenteita. Kaliumilla on isompi kationisäde kuin litiumilla ja natriumilla, lisäksi sen koordinaatioluku dominoi rakennekemian koordinaatioverkostoissa. Kaliumiin perustuva MOF-rakenne koostuu kerroksista, joissa orgaanisessa kerroksessa on yleensä aromaattisen renkaan sisältävä orgaaninen molekyyli, ja epäorgaanisessa kerroksessa on kaliumiin perustuvat metalliset polyedrit. K(VI) -metallikeskukset ovat koordinaatiogeometrialtaan trigonaalisia prismoja tai vääristyneitä oktaedreja. K(VII) -metallikeskus voi koordinoitua sekä karboksylaatin hapen kanssa, että vesimolekyylien kanssa. Kaliummetallikeskus voi olla koordinoituneena jopa kahdeksaan ligandiin, mutta esimerkiksi tereftalaattihapon ollessa orgaanisena ligandina, kiinnittyy se kuitenkin vain kuuteen ligandiin, koska koordinaatioasteen määrittää ligandien suuruus. [6]

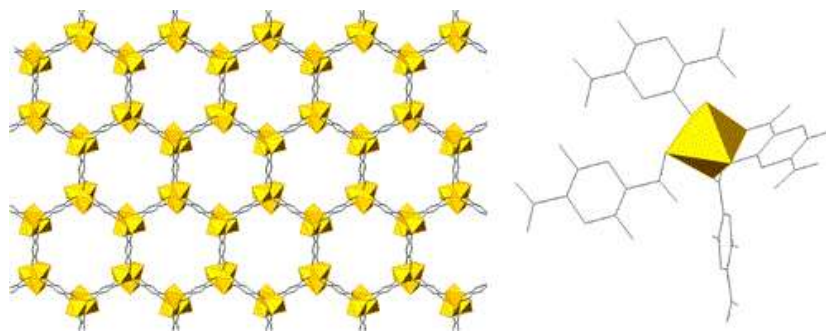
Kuten litiumin, ja natriumin tapauksessa myös kaliumtereftalaatti (K_2TP) muodostaa tiheitä kolmiulotteisia rakenteita. Kaliumtereftalaatin lisäksi $K(HTP)$:lla saadaan aikaiseksi kolmiulotteisia verkostoja, joissa orgaaninen molekyyli on deprotonoituneena (Kuva 14) [26]. Kaliumtereftalaattirakenteissa ei ole vesimolekyylejä bulkkimuodossa [36].



Kuva 14. Kaliumtereftalaatin topologia perustuu deprotonaatioasteeseen. Vasemmalla on K_2TP -rakenne, jossa kalium on kiinnittynään kuuteen TP-ligandiin, ja oikealla on $K(HTP)$ katsottuna $[010]$ -suunnasta [6].

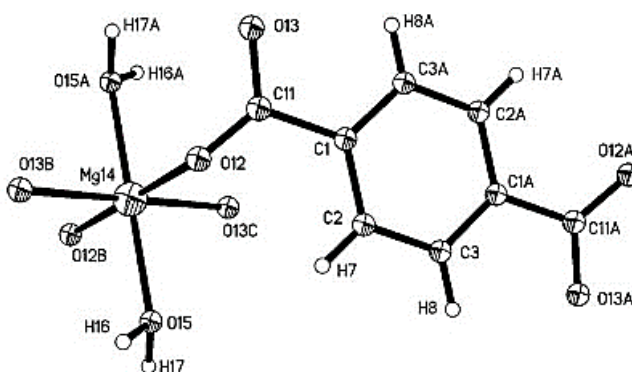
3.5 Magnesiumkarboksylaattirakenteet

Magnesium on kaikista yleisin koordinaatioverkostojen rakennuspalikka. Mg^{2+} :lla on vastaavanlainen rakennekemia kuin Zn^{2+} :lla, joka muodostaa useita moniulotteisia MOF-rakenteita. Molemmilla Zn^{2+} :lla ja Mg^{2+} :lla on usein oktaedrinen koordinoituminen ja lähes sama ionisäde (0,72 Å Mg^{2+} ja 0,74 Å Zn^{2+}). Niillä on myös samaa luokkaa oleva affiniteetti jäykkiin karboksyylihappomolekyylihin. Verkostojen muodostaminen kevyemmästä Mg^{2+} :sta tuo gravimetrisiä hyötypuolia kaasun varastoimissovelluksissa verrattuna Zn^{2+} :ioniin [6]. Magnesiumkeskusmetalli ei ole aina saturoitunut MOF-rakenteissa, joten se voi toimia primäärisenä sitoutumispaikkana vieraille kaasumolekyyliille, kuten CO_2 -, CH_4 - ja H_2 -molekyyliille [38]. Myös myrkyllisten kaasumolekyylien (NH_3 , SO_2) selektiivinen erotus onnistuu saturoitumattomien magnesiumkeskusmetallien ansiosta [39]. Lisäksi Mg-MOF:lla on korkea ominaispinta-ala. Isokokoisten magnesiumklustereiden käyttö keskusmetallina yhdessä jäykkien dikarboksylaattien kanssa luo sopivan rakenteen MOF-materiaalille [40]. Esimerkkinä tunnetusta rakenteesta, jonka Mg^{2+} muodostaa, on kuvassa 15 esitelty MOF-74. Sillä on korkea CO_2 -varastoimiskapasiteetti ja orgaanisena ligandina toimii 2,5-dihydroksitereftalaatti (DHTP) [41].



Kuva 15. Vasemmalla on kiteinen MOF-74 ($[\text{Mg}(\text{DHTP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$), ja oikealla magnesiummetallikeskus, jossa on neljä 2,5-dihydroksitereftalaattiligandia. [41]

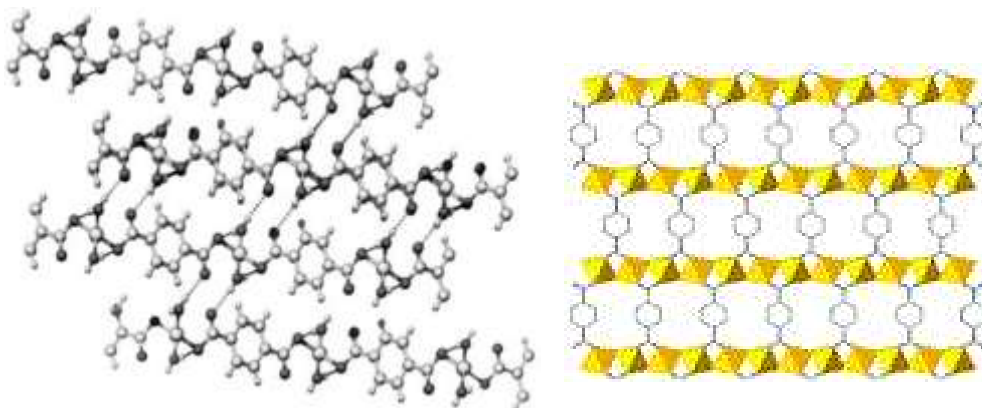
Kuten litium, natrium ja kalium, myös magnesium muodostaa tereftalaattihapon kanssa MOF-rakenteita bulkkimuodossa. $[\text{Mg}(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ -rakenteella on c-keskittynyt monokliininen yksikkö ja koordinaatioluku 4. MgTP-rakenteessa aromaattiset renkaat pakkautuvat melko tiukasti päällekkäin. Lyhimät hiili-hiili- ja hiili-vety-etäisyydet rakenteessa ovat 3,2–3,3 Å. Kulma peräkkäisten rengastasojen välillä on magnesiumkompleksissa $8,0^\circ$. Magnesiumin ja TPA-molekyylin välinen sidos on ioninen, mikä eroaa usein siirtymämetallien kanssa olevasta kovalenttisesta sidoksesta [42]. Magnesiumkationin valenssi rakenteessa on 2,04 [43]. Magnesiumtereftalaatti menettää kaksi vesimolekyyliään 265°C :ssa, eli 17 % massastaan [36]. Kuvassa 16 on MgTP:n dihydraattimolekyyli.



Kuva 16. MgTP-dihydraatti [42].

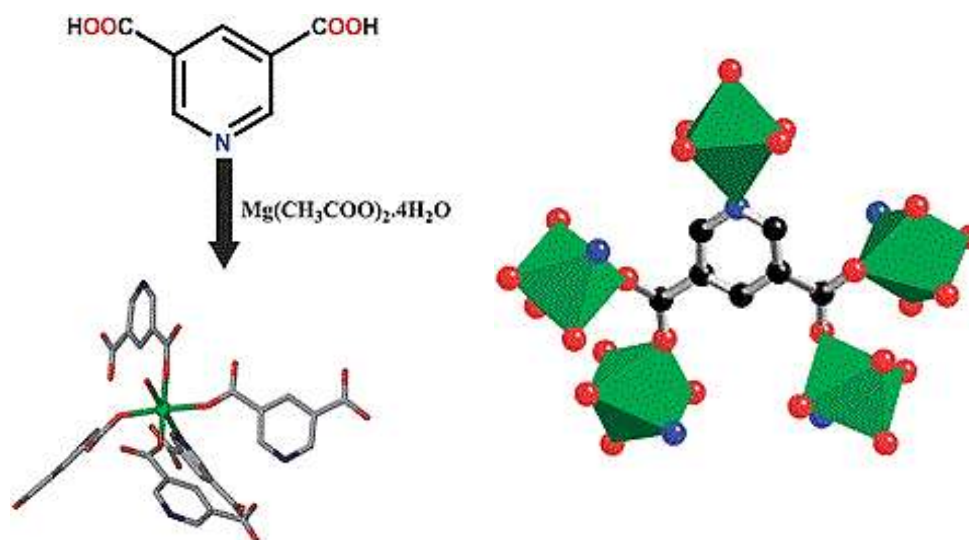
Sinkkitereftalaattidihydraattia voidaan käyttää referenssinä tutkittaessa magnesiumtereftalaattirakenteita (Kuva 17). Tereftalaattirakenteessa sinkillä on tetraedrinen koordinoituminen ja jokainen TP-ligandi on yksihampainen. Jokaisen vesimolekyylin vetyatomi osallistuu vetysidokseen tässä rakenteessa. Zn^{2+} -kationi muodostaa

kalanruotomaisen muodostelman TP-dianionin kanssa. ZnTP-rakenteessa on koordinoituneena vettä, jonka se menettää lämmitettäessä. [44]



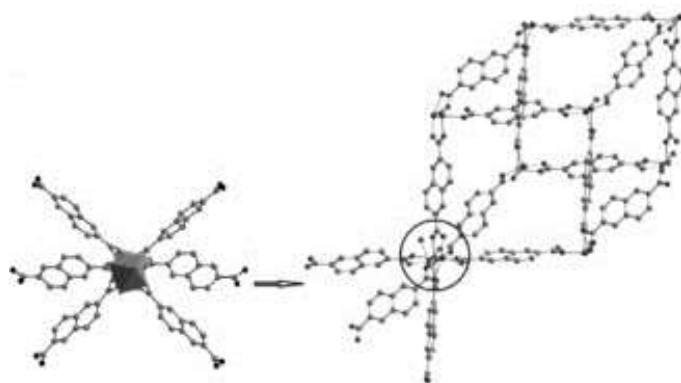
Kuva 17. Vasemmalla on sinkki-TP:n kidepakkautuminen [44] ja oikealla on magnesium-TP:n rakenne [6].

Bulkkimuodossa 3,5-pyridiiniidikarboksyylihapon kanssa magnesium muodostaa kolmiulotteisen rakenteen litiumin ja natriumin tavoin. Rakenteessa ovat eristäytyneet Mg-oktaedrit ja vesimolekyyli on kiinni yhdessä koordinaatiopaikassa. Kuvassa 18 on magnesiumin MOF-rakenne 3,5-PDC-molekyylin kanssa. Tällä kiraalisella MOF-rakenteella on oktaedrinen rakenne, jossa Mg^{2+} -ionit ovat asettautuneet kierteiseen muodostelmaan. Rakenteessa on koordinoituneena vettä, jolloin muodostuu kolmiulotteinen rakenne, jossa on c-akselin suuntaiset heksagoniset tunnelit. Vaikka koordinoituneen veden poistaa, pysyy rakenne huokoisena ja vakaana. Yhdessä asymmetrisessä yksikössä on itsenäinen Mg^{2+} -ioni ja viisi 3,5-PDC-ligandia sekä yksi koordinoitunut vesimolekyyli. Runkorakenteessa jokainen Mg^{2+} -ioni on ympäröitynä yhdellä typpiatomilla, joka tulee pyridiinistä, ja viidellä happiatomilla, jotka tulevat 3,5-PDC-ligandien neljästä COO^- -ryhmästä ja yhdestä koordinoituneesta vedestä. Kiderakenteessa jokainen viisihampainen 3,5-PDC-ligandi on koordinoitunut viiteen eri Mg^{2+} -ioniin, jossa Mg-O sidospituudet vaihtelevat 2,024–2,092 Å välillä. Mg- O_{H_2O} sidospituus on 2,078 Å ja Mg- $N_{3,5-PDC}$ sidospituus on 2,254 Å. Heksagonisissa 4 Å halkaisijan tunneleissa on kierteisesti järjestäytyneiden vierekkäisten Mg^{2+} -ionien välinen etäisyys 4,56 Å. Rakenteessa on 11 % tyhjää tilaa ja koordinaatioveden poistuessa tyhjää tilaa on 38,7 %. $Mg(3,5-PDC)(H_2O)$ -materiaali pystyy bulkkimuodossa reversiibelisti varastoimaan vetyä ja hiilidioksidia. [45]



Kuva 18. Vasemmalla on Mg-MOF-rakenne ja oikealla on polyedrinen kuva, joka näyttää magnesiumin koordinoitumisen $[\text{Mg}_3(3,5\text{-PDC})(\text{H}_2\text{O})]$:ssa. Muokattu lähteestä [45].

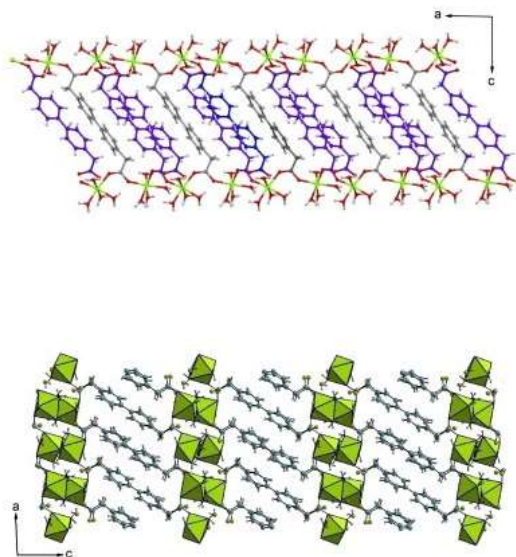
Magnesium muodostaa myös erittäin jäykän 2,6-naftaleenidikarboksylaatin (NDC) kanssa trimeerisen kolmiulotteisen polyedrirakenteen $\text{Mg}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4$, jossa DMF on dimetyyliformamidi. Tätä MOF-rakennetta voidaan valmistaa bulkkimuodossa 2,6-naftaleenidikarboksylaatin magnesiumnitraatin avulla. Sillä on kolmiytiminen magnesiumklusteri kiinnittyneenä kuuteen dikarboksylaattiligandiin, jotka yhdistävät ryhmittymät kolmiulotteiseksi rakenteeksi (Kuva 19). $\text{Mg}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4$:lla on Langmuir-pinta-ala $520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja vedyn adsorptiokapasiteetti 0,78 m-%, 77 K lämpötilassa 760 Torr paineessa. Tällä rakenteella on pysyvä huokoisuus ja sen huokosiin absorboituu myös N_2 - ja CH_4 -molekyylit. Kompleksilla on kolmihampainen silloittuminen, jolloin syntyy kolmiytiminen metalliryhmittymä. Kuuden 2,6-NDC-ligandin suuntautuminen eri suuntiin mahdollistaa joustavan rakenteen, joka puristuu ja venyy a-akselin suuntaan. $\text{Mg}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4$:lla on avoin rakenne, jossa on tunneleita [100]- ja [101]-suuntiin. Materiaali on stabiili 500 °C lämpötilaan asti, mutta menettää 29 % massastaan, eli neljä DMF-molekyyliä, ennen 400 °C lämpötilaa. Liottimen poiston jälkeen, XRD-datan mukaan, rakenne hiukan muuttuu, koska osa heijastuksista siirtyy, osa häviää ja joitakin uusia intensiteettihiippuja tulee lisää. Rakenne palautuu ennalleen, kun sitä käsitellään uudelleen DMF-liuottimen kanssa, joten prosessi on reversiibeli. [40]



Kuva 19. Jäykkä 2,6-naftaleenidikarboksylaattiligandi muodostaa joustavia ja huokoisia MOF-rakenteita magnesiumin kanssa. Magnesium on sitoutunut kuuteen 2,6-naftaleenidikarboksylaattiin. Muokattu lähteestä [40].

Magnesium muodostaa 2,6-naftaleenidikarboksyylihapon kanssa myös rakenteen $[\text{Mg}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{NDC}$. Rakenne ei ole huokoinen ja adsorboi vähän N_2 -molekyylejä. Rakenteessa kationit yhdistyvät anioneihin vetysidoksin. Mg^{2+} -ioni on koordinoitunut kuuteen ligandiin, neljään vesimolekyylisiin ja kahteen DMF-molekyylin happiatomiin, muodostaen oktaedrisen geometrian. Vesimolekyylit kiinnittyvät karboksylaatin happiatomeihin vetysidoksin muodostaen kolmiulotteisen rakenteen. Tämä rakenne menettää massastaan 41 % 170 °C lämpötilassa, mikä vastaa neljän veden ja kahden DMF-molekyylin menetystä. Rakenne hajoaa lopullisesti vasta 500 °C lämpötilassa, jolloin orgaaniset ligandit hajoavat. [40]

Magnesiumiin perustuvia MOF-rakenteita saadaan lisäksi käyttämällä orgaanisena osana bifenyyl-4,4'-diasetaattihappoa (BPDA). Magnesiumkompleksi koordinoituu kahdella eri tavalla BPDA:n kanssa, joko kaksi- tai nelihampaisena ligandina. Tämä koordinaatiopolymeeri muistuttaa nauhaa, jonka päädyt koostuvat karboksylaateista, jotka ovat silloittuneena magnesiumatomeihin (Kuva 20). Nämä nauhat ovat edelleen sitoutuneet vetysidosten avulla. Vesi- ja karboksylaatin happiatomit toimivat protonin akseptoreina. Bifenyyl-4,4'-dikarboksylaattilla saadaan aikaiseksi yksinkertainen kaksihampainen silloittuminen ja dekahampainen silloittuminen kelatoitumistilassa. Rakenteelliset erot näiden kahden rakenteen välillä kertovat, että metalli-ionien luonne, eli sen ionisäde ja -varaus, vaikuttavat koordinaatiotilaan ja ligandien konformaatioon. [59]



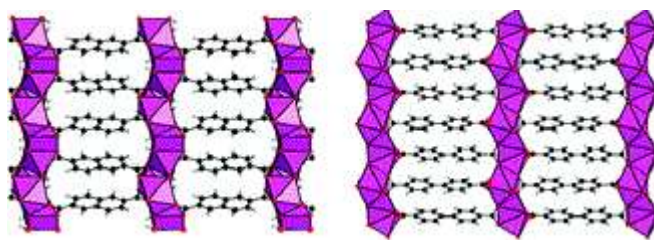
Kuva 20. $[\text{Mg}_2(\text{BPDA})_1,5(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{BPDA})_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Metallikerrokset ovat yhdistyneet silloittuvien bifenyyl-4,4'-diasetaattiligandien avulla muodostaen kolmiulotteisen koordinaatiorunkorakenteen. Muokattu lähteestä [59].

3.6 Kalsiumkarboksylaattirakenteet

Ca^{2+} -kationi on suurempi kuin Mg^{2+} -kationi, joten se muodostaa korkeamman koordinaatioluvun rakenteita. Sekä kalsium- ja magnesiumkationeiden muodostamien rakenteiden topologia riippuu kemiallisesta ympäristöstä ja ligandien geometriasta [6]. Monifunktionaaliset aromaattiset ligandit, kuten TPA ja BTC, muodostavat solvotermaalisissa olosuhteissa kolmiulotteisen rakenteen. Erilaiset CaO-yksiköt, oktaedrit ja Ca-O-Ca-polyedriketjut, muodostavat epäorgaanisen kerroksen, jotka ovat liittyneenä toisiinsa orgaanisten ligandien avulla [46].

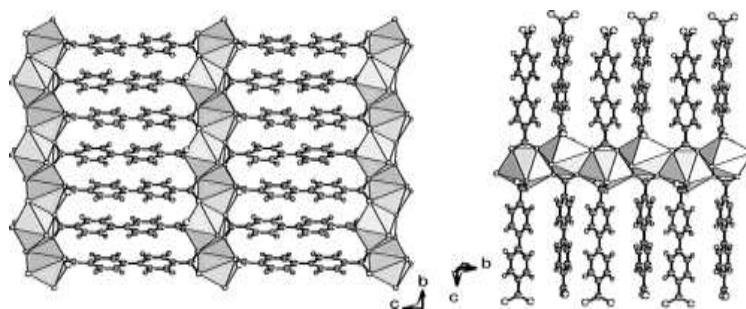
Kuten litium, natrium, kalium ja magnesium, myös kalsium muodostaa tereftalaattihapon kanssa MOF-rakenteen. $[\text{Ca}(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ -rakenteessa Ca^{2+} -polyedrit muodostavat sikak-ketjuja kiinnittymällä toisiinsa TPA-ligandien avulla. Koordinaatiorakenteen muodostavat kahdeksan happiatomia, joista neljä tulee TPA-ligandeilta ja loput vesimolekyyleiltä. Vesimolekyylit ovat rakenteessa koordinoituneena kalsiummetallikeskuksiin [47]. Kalsiumtereftalaatti menettää vesimolekyylit $180\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, jolloin se menettää 22 % massastaan, eli kolme vesimolekyyliä molekyylikaavaa kohden [36]. Korkeassa lämpötilassa saadaan aikaiseksi materiaali, jossa ei ole vettä koordinoituneena [48].

Kalsium muodostaa isompien aromaattisten monikarboksylaattien, kuten 2,6-naftaleeni-dikarboksylaatin ja 4,4'-bifenyylidikarboksylaatin [49] kanssa tiheän kolmiulotteisen rakenteen (Kuva 21), jossa on kalsiumkarboksylaattirakenteeseen perustuvia ketjuja ja kerrosrakenne. Vesimolekyyli tai DMF (dimetyyliformamidi) ovat usein koordinoituneena kalsiumkeskuksiin [50]. Kalsium muodostaa 2,6-naftaleenidikarboksylaatin kanssa kolmiulotteisen rakenteen ilman DMF-molekyyliä korvaamalla ne OH-ryhmillä rakenteessa $\text{Ca}_2(2,6\text{-NDC})(\text{OH})_2$. Kalsiumkationi on koordinoitunut seitsemään ligandiin tässä rakenteessa, jolla on monokliininen rakenne. Divalenttinen kalsiumioni koordinoituu neljään happiatomiin, jotka tulevat karboksylaattiryhmistä ja kolmeen hydroksyyliin, jolloin muodostuu trigonaalinen prisma. Karboksylaattiryhmät toimivat tukipilareina, ne kiinnittyvät kolmeen kalsiumkationiin kolmihampaisesti silloittuneena. NDC-ligandit ovat suuntautuneet [011]-suuntaan, ja näiden orgaanisten molekyylien välillä on noin 75° kulma, mikä estää merkittävät π - π -vuorovaikutukset niiden välillä [49].



Kuva 21. Vasemmalla on $\text{Ca}_2(2,6\text{-NDC})(\text{OH})_2$:n rakenne ja oikealla on $\text{Ca}(4,4'\text{-BPDC})(\text{H}_2\text{O})_n$:n rakenne. [49]

Kalsium muodostaa myös toisen kolmiulotteisen rakenteen $\text{Ca}(\text{BPDC})(\text{H}_2\text{O})$, jossa on jatkuvia suoria kalsiumpolyedriketjuja koordinoituneena pentagonaaliseksi bipyramidiksi [010]-suuntaisesti. Kalsiumpolyedriketjut yhdistyvät 4,4'-bifenyylidikarboksylaattien avulla a- ja c-akseleiden suuntaisesti (Kuva 22). Monokliinissä rakenteessa kalsiumionit ovat koordinoituneet kuuteen karboksylaatin happeen ja yhteen vesimolekyyliin, joka on rakenteessa apikaalisesti. Yksi kahdesta karboksylaattiryhmästä kelatoituu ja silloittuu kolmen kalsiumionin kanssa muodostaen nelihampaisen kompleksin. Toinen kahdesta karboksylaattiryhmästä silloittaa kaksi eri kalsiumpolyedriketjua kaksihampaiseksi kompleksiksi. Merkittäviä π - π -sidoksia ei muodostu, koska 4,4'-bifenyylidikarboksylaattiryhmien välillä on noin 75° kulma. [49]

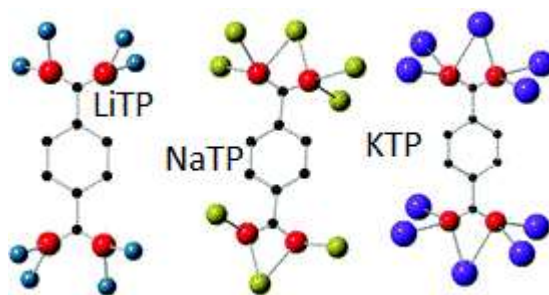


Kuva 22. $\text{Ca}(\text{BPDC})(\text{H}_2\text{O}):n$ rakenne, jossa kalsiumpolyedriketjut kytkeytyvät toisiinsa 4,4'-bifenyylidikarboksylaattiligandien avulla. [49]

3.7 Alkali- ja maa-alkalimetallikarboksylaattirakenteiden vertailu

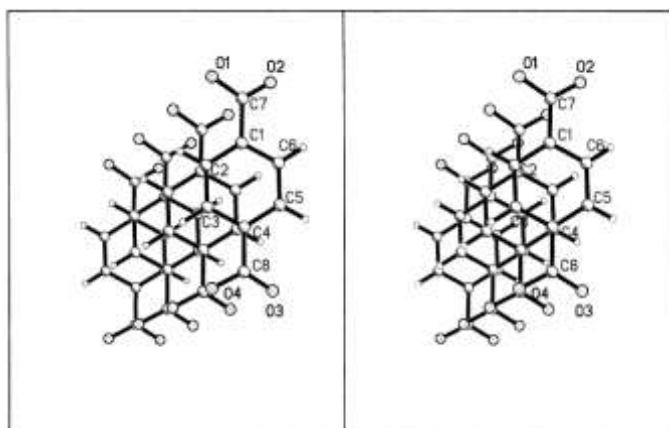
Alkali- ja maa-alkalimetallikarboksylaattien rakenne riippuu käytetystä metallikeskuksesta, orgaanisista molekyyleistä ja synteesin parametreista, kuten lämpötilasta. Tyypillistä on, että metallin ionikoon kasvaessa kasvaa myös M-O-M-sitoutuminen rakenteessa. S-ryhmän metallikarboksylaattirakenteiden rakennekemiaan vaikuttaa myös metallin ja karboksylaattisidoksen välinen ioniluonne ja orgaanisen ligandin stereokemia [6]. Yleisesti korkeammassa synteesilämpötilassa, saadaan korkeampi ulotteisuus rakenteelle [51].

Litium- ja natriumkarboksylaattirakenteet muodostavat särmänsä ja tahkonsa jakavia dimeerisisiä polyedreja [52]. LiO_4 -yksikkö kytkeytyy monin eri tavoin vaihdellen eristäytyneistä kerroksista kytkeytyneisiin tetraedreihin. Natrium ja kalium taas muodostavat tiivispakkauksia polyedreistä, joissa happea on enemmän kuin litiumyhdisteissä, MO_N , $N = 6-10$. Natrium- ja kaliumketjut tai -kerrokset ovat yhdistyneet toisiinsa orgaanisten ligandien avulla. Natriumiin ja kaliumiin perustuvilla MOF-rakenteilla on ominaista myös, että hydrofiilinen epäorgaaninen osa on erillään hydrofobisesta orgaanisesta ligandista [6]. Litium ja natrium ovat pieniä ja siksi myös kovia kationeja. Kaliumilla on isompi ionisäde ja se on painavampi kuin litium ja natrium, lisäksi kaliumkationilla on alhainen varaus, eli sillä on pehmeä luonne. Suuremmat kationit hyväksyvät helpommin aromaattisen koordinoitumisen, koska niillä on pehmeämpi luonne ja alhaisempi varaustiheys, joten ne täydentävät koordinaatiokehää π -vuorovaikutuksilla. Lisäksi suuremmalla metallikationilla on suurempi koordinaatioluku, jolloin rakenteella on siten suurempi ulotteisuus [5]. Kuvassa 23 on esimerkkinä litiumin, natriumin ja kaliumin sitoutuminen tereftalaattihappoon.



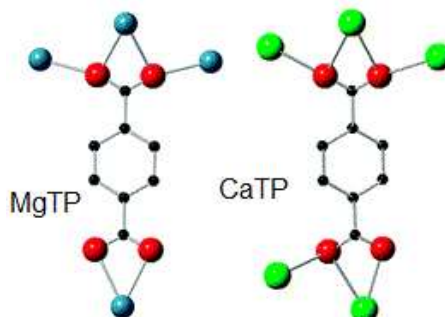
Kuva 23. Litiumin, natriumin ja kaliumin sitoutuminen 1,4-bentseenidikarboksylaattiin (TP). Muokattu lähteestä [26].

Kaliumtereftalaatin ($\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$) avaruusryhmä on $P2_1/c$, kuten Li_2TP :lla. $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$:lla avaruusryhmä on $Pbc2_1$. Sekä Na_2TP :ssa että K_2TP :ssa kaksi itsenäistä alkalimetalliatomia koordinoituvat trigonaalisen prisman muotoon ja TPA on β -pakkautuneena rakenteessa (Kuva 24). S-ryhmän tutkituista yhdisteistä vain Li_2TP -rakenteessa TPA:lla on γ -pakkautuminen, muilla alkalimetalli-TPA-rakenteilla on β -pakkautuminen. Sähköstaattiset vuorovaikutukset TPA-anionien välillä vaikuttavat eniten syntyvään kiderakenteeseen ja pakkautumisenergiaan. Myös kationi-anioni-vuorovaikutukset ovat tärkeitä. Hiilivedyillä, joilla on lyhyet akselit, muodostuu yleensä β -pakkautuminen, missä on pienet interplanaariset kulmat. C-H-vuorovaikutukset ovat hallitsevampia γ -rakenteissa kuin β -rakenteissa. Li_2TP -rakenteessa van der Waals -voimat ovat suhteellisen pienet ja Li^+ -kationin koordinoitumisvaatimukset ovat vallitsevia, jolloin anionit pakkautuvat γ -pakkautuen eroten muista alkalimetallien tereftalaattiyhdisteistä. Na_2TP -kiderakenteessa anionit ovat tiiviisti pakkautuneet ja kiderakenteen määrittelevät anionikationivuorovaikutukset, koska rakenteessa on suhteellisen lyhyet C-C-sidokset sekä suhteellisen isot van der Waals -hylkimisvoimat. K_2TP -yksikön tilavuus laskee energian minimoinnin takia ja van der Waals -hylkimisvoimat ovat pienemmät kuin Na_2TP :lla. Lisäksi vetysidokset sekä kalium- että natriumTP-rakenteessa vaikuttavat kide-energiaan. Kaliumkationi näyttäisi siis sopivan paremmin yhteen TPA-anionin kanssa verrattuna natriumkationiin. [26]



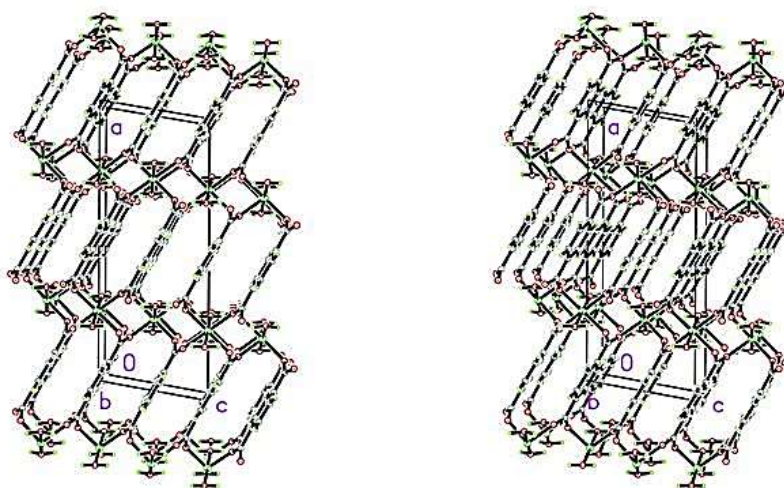
Kuva 24. Na₂TP-suolan β -pakkautuminen [26].

Maa-alkalimetallien metallikeskukset ovat kemiallisesti vähemmän reaktiivisia, kuin niitä vastaavat alkalimetallit, joten ne soveltuvat paremmin metallisiksi solmukohdiksi kolmiulotteisissa koordinaatorakenteissa. Magnesiumkoordinaatorakenne sisältää ^{VI}Mg-metallikeskuksen, joka on joko eristettyinä oktaedrisinä yksikköinä, dimeereinä tai pidempinä ketjuina [6]. Kuvassa 25 on magnesiumin ja kalsiumin sitoutuminen tereftalaattihappoon.



Kuva 25. Magnesiumin ja kalsiumin sitoutuminen 1,4-bentseenidikarboksylaattiin. Muokattu lähteestä [26].

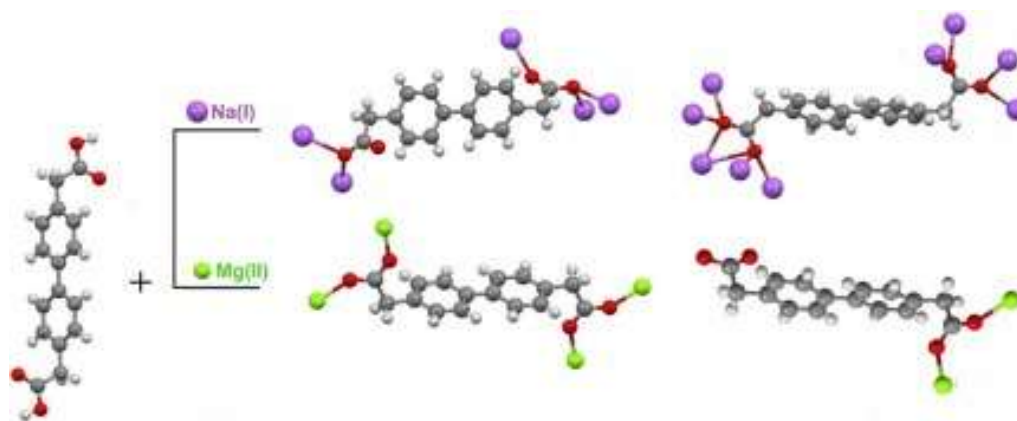
Dipositiiviset kationit kiteytyvät tereftalaattihapon kanssa monokliinisiksi avaruusryhmiksi $C2/c$. Maa-alkalimetallitereftalaattien rakenne on vastaava kuin alkalimetallienkin kanssa. Rakenne koostuu vaihtelevista kerroksista, missä vaihtelee TP-anionikerrokset ja oktaedrisesti koordinoituneet metallikationikerrokset. Oktaedrit ovat eristäytyneet toisistaan ja jokainen karboksylaatti silloittuu kahteen metallikationiin. Ekvatoriaalinen metallikoordinaatio sisältää neljä tereftalaatin happiatomia ja kaksi aksiaalisesti sitoutunutta vesimolekyyliä (Kuva 26). Molemmat veden vetyatomit liittyvät vetysidoksin karboksylaatin happiatomiin. [42]



Kuva 26. Maa-alkalimetallin ja TPA:n muodostama rakenne, jossa vesimolekyylit ovat aksiaalisesti sitoutuneet. Molekyylikaava on $M(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})_2$. [42]

Kun siirrytään jaksollisessa järjestelmässä ykkösryhmästä kakkosryhmään, samaan ligandiin mahtuu koordinoitumaan puolet vähemmän metallikeskuksia. Kakkosryhmän kationien varaustiheys on suurempi kuin ykkösryhmän. Monet maa-alkalimetallit ovat hygroskooppisia ja siksi rakenteessa saattaa olla vettä kiinnittyneenä, joko suoraan metalli-ioniin tai kiinnittyneenä rakenteeseen vetysidoksen avulla. Mitä suurempi kationin koko sitä alhaisempi varaustiheys sillä on ja sitä korkeampi taipumus sillä on täydentää piisidoksien avulla sen koordinaatiokehää aromaattisiin ligandeihin. Sekä alkali- että maa-alkalimetalleille veden kiinnittyminen koordinaatiokehään on normaalia MOF-rakenteessa, mikä vaikuttaa rakenteeseen. S-ryhmän ionit vetävät puoleensa vesimolekyyliä vahvasti ja vesimolekyylit ovat tarpeeksi pieniä, jotta ne voivat koordinoitua helposti metalli-ioneihin. [5]

Esimerkkinä keskusmetallin vaihtamisesta rakenteessa on kuvassa 27 samassa jaksossa olevien natriumin ja magnesium erilainen sitoutuminen bifenyyl-4,4'-diasetaattihappoon. Rakenteessa molekyyli pystyy pyörimään fenyyliareenien välissä olevan sidoksen kohdalla. Koordinoitunut vesi muodostaa vahvoja vetysidoksia, mikä stabiloi rakennetta. [59]



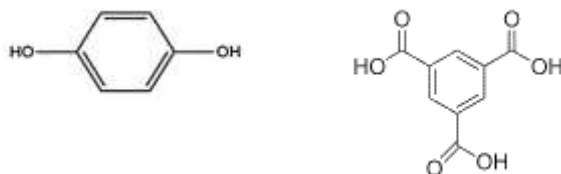
Kuva 27. Bifenyyli-4,4'-diasetaattihappo (H_2BPDA) muodostaa komplekseja natrium(I)- ja magnesium(II)ionien kanssa. Natriumin kanssa H_2BPDA muodostaa kolmiulotteisen rakenteen, mutta magnesiumin kanssa yksiulotteisen rakenteen. [59]

Orgaanisista ligandeista on vaikea muodostaa trendiä, koska ne ovat niin muunneltavissa. S-ryhmän keskusmetallit suosivat koordinoitumista hapen sisältäviin funktionaalisiin ryhmiin, kuten karboksylaatteihin. Orgaanisen ligandin eri funktionaalisten ryhmien samansuuntaisuus edesauttaa rakenteen muodostumista. Myös keskusmetallien suosima koordinaatiogeometria vaikuttaa. Karboksylaatin donorihapen ligandien määrä riippuu kiteisyystilasta ja sen voimista ja siitä, kuinka kidehila on muodostunut. Yleensä karboksylaatin happi on koordinoitunut kahteen metalli-ioniin [6]. Koordinaatioluku vaihtelee riippuen orgaanisen ligandin koosta ja sähköstaattisista vuorovaikutuksista ligandien ja metalli-ionien välillä. Metall-orgaanisen rakenteen (MOF) muodostaminen on vaikeaa s-ryhmän alkuaineilla. Koordinaatiopolymeerit muodostuvat yleensä joko anionisista tai neutraaleista ligandeista. Ligandeilla on ainakin kaksi donoripuolta, jotka koordinoituvat metalli-ioneihin tai yhdistyvät ainakin kahden akseptoripaikan kanssa, jolloin syntyy ainakin yksiulotteinen rakenne. Rakenteen ulotteisuuden määrittelee donoriatomien lukumäärä, niiden suuntautuminen orgaanisessa molekyylissä, orgaanisen ligandin steerisyys sekä solmukohdan koordinaatioluku, jolloin muodostuu joko yksikaksi- tai kolmiulotteinen rakenne. MOF-rakenne on yleinen siirtymämetalleille, koska niiden koordinaatioluvut tunnetaan hyvin, mutta alkali- ja maa-alkalimetallien koordinaatioluvut tunnetaan huonosti ja lopullisen rakenteen kontrolloiminen on vaikeampaa, jolloin monet onnistuneet tulokset ovat olleet onnekkaita sattumia [5].

4 MOF-ohutkalvot

4.1 Yleistä

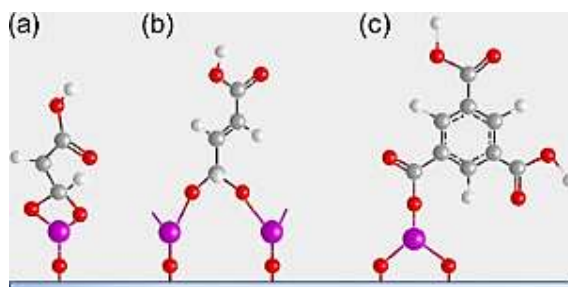
Huokoisuus on osa MOF-hilarakennetta ja sitä pyritään säätämään eri keinoilla. Yksi tapa muokata huokoisuutta on vaihdella orgaanista molekyyliä rakenteessa. Orgaaniset molekyylit ovat taipuisia ja ne saattavat vääntyä tai kiinnittyä kahdesta eri kohdasta substraattiin. Usein käytetään jäykkiä orgaanisia lähtöaineita, jotta ne eivät taipuisi yhtä helposti, eivätkä reagoisi substraatin kanssa kahdesta eri kohdasta. Yleisesti bentseenirenkaan sisältävät orgaaniset molekyylit ovat jäykempiä [53]. Lisäksi orgaanisen molekyylin aromaattisuus saattaa auttaa säilyttämään epäorgaanisen osan sähköisiä ominaisuuksia [54]. Orgaanisiin molekyyliin voidaan vaikuttaa muuttamalla niiden pituutta tai lisäämällä niihin funktionaalisia ryhmiä. Käyttämällä rakenteessa pidempiä jäykkiä orgaanisia molekyyliä, voidaan valmistaa huokoisempaa ohutkalvoa [17]. Toisaalta liian huokoisen materiaalin rakenne saattaa tuhoutua helposti [1]. Orgaanisten molekyylien valinnalla voidaan vaikuttaa myös huokosten kemialliseen ympäristöön ja materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin [14]. Ohutkalvoja voidaan kasvattaa orgaanisesta lähtöaineesta, jolla on funktionaalinen ryhmä, kuten karboksyyli-, typpi- tai hydroksyyli-ryhmä [55]. Ohutkalvon kasvatuksessa orgaaninen karboksyylihappolähtöaine voi olla joko saturoitunut, saturoimaton [55], tai aromaattinen [27]. Kuvassa 28 on kaksi ohutkalvokasvatuksissa käytettyä orgaanista lähtöainetta.



Kuva 28. Vasemmalla on orgaanisena lähtöaineena ohutkalvokasvatuksissa käytetty hydrokinoni (HQ) [56] ja oikealla bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappo [27].

Saturoituneet lineaariset karboksyylihapot muodostavat usein kaksihampaisen kompleksin ja saturoitumattomat karboksyylihapot muodostavat joko kaksihampaisen tai silloittuneen kompleksin MOF-rakenteen metallikeskuksen kanssa. Aromaattisen hapon kohdalla sitoutuminen riippuu siitä, millaista happoa käytetään [55]. Esimerkiksi tetrahampainen ja silloittunut tila on havaittu 1,2,4-bentseenitrikarboksylaatin COO^- -

ryhmällä [67]. Kuvassa 29 on havainnollistettu trimetyylialumiinin (TMA) sitoutumista orgaanisiin molekyyliin.



Kuva 29. Trimetyylialumiinin sitoutuminen a) propaanidihappoon kaksihampaisena kompleksina, b) buteenidihappoon silloittuneena, c) bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappoon yksihampaisena kompleksina. [55]

4.2 MOF-ohutkalvojen käyttökohteet

MOF-rakennetta voidaan ohutkalvomuodossa hyödyntää monissa sovelluksissa. Erityyppiset MOF-ohutkalvojen sovellukset voidaan jakaa karkeasti optisiin sovelluksiin, sensorilaitteisiin ja biologian alan sovelluksiin. MOF-ohutkalvojen avulla voidaan myös tutkia monia ilmiöitä, kuten diffuusiota ja adsorptiota sekä fluoresenssiresonanssia. [3]

MOF-rakenteen suuren huokoisuuden takia sitä voidaan käyttää materiaalivarastona, esimerkiksi lääkkeille, kaasulle, luminesoivalle materiaalille tai funktionaalisille molekyyliin, kuten metallisille nanopartikkeleille [1,3,57]. MOF-ohutkalvon rakenne ei tuhoudu vaikka siihen varastoitua kaasua poistettaisiin huokosista, joten rakenne voisi soveltua käytettäväksi polttokennoissa ja muissa tulevaisuuden energiaratkaisuissa [58]. Rakenteen varastoimisominaisuutta voitaisiin hyödyntää myös fotonikassa ja optisen datan varastoimisessa, koska ohutkalvon huokosiin voidaan varastoida väriainemolekyyliä, mikä saattaa olla tulevaisuudessa mielenkiintoinen sovelluskohde. MOF-rakenteen huokosiin varastoidun luminesenssimateriaalin avulla voidaan myös tarkistaa MOF-kerrosten morfologia ja rakenne UV-valon avulla. Näin saadaan arvokasta tietoa ohutkalvon laadusta, halkeamista ja muista virheistä sekä voidaan nopeasti tarkistaa ohutkalvon paksuus [3]. MOF-ohutkalvot eivät toimi ainoastaan luminesoivien aineiden varastona, vaan myös itse MOF-rakenteen ligandit voivat olla luminesoivia. Näitä materiaaleja voidaan valmistaa yhdistelemällä luminesoivia metalli-ioneja tai -yhdisteitä ja orgaanisia ligandeja [59]. Lisäksi funktionaalisia MOF-ohutkalvoja voitaisiin hyödyntää

sähkökatalyytteinä, koska MOF-rakenteen huokosissa on sähkökemiallisesti aktiivisia metalliryhmiä [60].

MOF-ohutkalvoja voidaan käyttää materiaalin varastoimisen lisäksi sensoreina. Herkkä sensori saadaan esimerkiksi kuvioimalla lateraalisesti ja vertikaalisesti luminesoivilla aineilla MOF-materiaalin huokoset. Sensorin optiset ominaisuudet muuttuvat, kun se lähestyy kohdemolekyyliä, koska luminesoivat molekyylit vaihtavat optisia ominaisuuksiaan kohdemolekyylin lähettyvillä [61]. Myös materiaalin fluoresenssiresonanssin ja fluoresenssienergian kulkeutumista eri syvyyksiltä pinnasta voidaan tutkia systemaattisesti varastoimalla ohutkalvoon vertikaalisesti erilaisia vaihtelevia luminesoivia kerroksia [3]. Tärkeä MOF-ohutkalvojen sovelluskohde on selektiiviset sensorit, joissa ohutkalvorakenteen huokosiin adsorboituu molekyyliä. Adsorboituneet molekyylit aiheuttavat MOF-rakenteeseen vääntymistä ja synnyttävät mekaanista energiaa, jota voidaan mitata sisäänrakennetun piezoresistorin avulla [4].

Yksittäisiä yhtenäisiä MOF-ohutkalvomembraaneja voidaan hyödyntää kaasun erotuksessa. Membraanin täytyy olla yhtenäinen MOF-ohutkalvo ja paksuudeltaan millimetrituokkaa. Ohutkalvon rakenteen täytyy olla sellainen, että pienet molekyylit pääsevät sisälle. Kaasumolekyyli läpäisee membraanin neljässä eri vaiheessa, jotka ovat adsorptio, absorptio, diffuusio ja desorptio. Pienet kaasumolekyylit pääsevät membraanin läpi kokonaan [62]. Kun membraani päästää läpi selektiivisesti vain esimerkiksi vetykaasua, voidaan membraania käyttää molekyyliseulana kaasun erottelussa [63].

MOF-membraaniin voidaan lisätä selektiivisyyttä päällystämällä se toisella erilaisella MOF-ohutkalvolla. Ohutkalvot, jotka muodostuvat erilaisista MOF-rakenteista päällekkäin, kutsutaan superhiloiksi [3]. Kahden erilaisen MOF-ohutkalvon kerrostamisen taustalla on yleensä pinnan ominaisuuksien muokkaaminen. Esimerkkinä mielenkiintoisesta sovelluksesta on hydrofiilisen MOF-ohutkalvon päällystys hydrofobisella ohutkalvolla [64].

Ohutkalvon kasvatus suoraan kvartsikidemikrovaakasubstraatille (QCM, Quartz Crystal Microbalance) mahdollistaa huokoisten MOF-ohutkalvojen adsorptio-ominaisuuksien tutkimisen ja diffuusiiovakioiden laskemisen. Tällä herkällä elektronisella laitteella tutkitaan päällystettyjen ohutkalvojen taajuuksien muutoksia ja huomataan vieraiden

molekyylien varastoituminen ohutkalvoon tai niiden poistuminen ohutkalvosta [3]. MOF-ohutkalvolla päällystetyllä QCM-substraatilla voidaan mitata adsorboituneiden molekyylien määrää kokonaistaajuuden muutoksen avulla [65]. Taajuuden muutos on suoraan verrannollinen päällystetyn ohutkalvon kokonaismassaan [66]. Seurauksena voidaan mitata aikariippuvaisuutta ja saadaan tietoa varastoituneiden yhdisteiden diffuusiovakioista [65].

4.3 MOF-ohutkalvojen valmistusmenetelmät

Laadukkaiden huokoisten ohutkalvojen kysynnän kasvusta johtuen on kokeiltu monia menetelmiä kasvattaa MOF-ohutkalvoja. MOF-ohutkalvoja pystytään valmistamaan onnistuneesti kiinteän substraatin päälle yhdistetyn atomi- ja molekyylikerroskasvatuksen (ALD/MLD) lisäksi myös seuraavilla menetelmillä: 1) kasvatus solvotermaalisesti emäliuoksesta; 2) kasvatus nestefaasiepitaksian avulla; 3) kasvatus geelikerrostusmenetelmällä; 4) sähkökemiallinen MOF-ohutkalvon kasvatus metallisubstraatille; 5) vaiheittainen kerros-kerrokselta kasvatus [3]. Tässä kappaleessa käsitellään valmistusmenetelmiä 1-3 tarkemmin. ALD/MLD-menetelmää käsitellään kappaleessa 5.

Yksinkertainen tapa kasvattaa MOF-ohutkalvoja on solvotermaalisesti emäliuoksesta, jossa on kaikki tarvittavat lähtöaineet. Solvotermaalinen kasvatus on mielenkiintoinen ohutkalvojen valmistusmenetelmä, ja sopii siksi myös substraateille, joissa on funktionaalinen orgaaninen pinta [67]. Ideaalitapauksessa solvotermaalisella valmistusmenetelmällä saadaan aikaiseksi sileitä ja tiheitä ohutkalvoja. Menetelmässä lähtöaineet ensin sekoitetaan toisiinsa emäliuoksessa, minkä jälkeen valittu substraatti upotetaan tähän emäliuokseen MOF-rakenteen muodostumisen ajaksi [4]. Seuraavaksi rakenteeseen jäänyt liuotin voidaan poistaa esimerkiksi haihduttamalla, mikä johtaa rakenteen kiteytymiseen [68]. Solvotermaalisessa ohutkalvojen kasvatuksessa voidaan myös hyödyntää MITD-menetelmän (Microwave-Induced Thermal Deposition) mikroaaltojen synnyttämää korkeaa lämpötilaa MOF-rakenteen synnyttämiseksi [69]. Lähtöaineliuos valmistetaan samalla tavalla kuin tavallisessakin solvotermaalisessa menetelmässä, mutta MOF-rakenne ei muodostu emäliuoksessa, vaan mikroaalloilla kuumennetun substraatin rajapinnassa [3].

MOF-ohutkalvoja on vaikea kasvattaa etukäteen tehdyistä lähtöaineliuoksista, ja reaktioajat saattavat olla pitkiä solvotermaalisella menetelmällä. Lisäksi pitkienkin reaktioaikojen jälkeen valmis ohutkalvo saattaa olla karhea tai siitä löytyy säröjä [4]. Myös liuottimen haihduttaminen ohutkalvosta lisää karheutta [68]. Solvotermaalinen ohutkalvojen kasvatus onnistuu helpommin, kun käytetään substraatin päällä itsestään asettuvaa ja muotoutuvaa SAM-pintakerrosta (Self-Assembled Monolayer), jolloin ohutkalvon kasvun kontrollointi on helpompaa ja syntyvän ohutkalvon suuntautuneisuus on parempi [4]. SAM on erittäin ohut ja laadukas orgaaninen ohutkalvo, jolla on tarkasti määritelty molekyyli rakenne. Yksinkertaisin lähestymistapa on valita SAM, jolla on sopivat funktionaaliset päätyryhmät, kuten COOH- tai OH-ryhmät, pinnassa. Päädyn funktionaaliset ryhmät mahdollistavat MOF-ohutkalvon kiinnittymisen pintaan [70].

Toinen menetelmä kasvattaa kiteistä MOF-ohutkalvoa on nestefaasiepitaksian avulla (LPE, Liquid Phase Epitaxy), joka perustuu pinnassa kasvaneeseen, kiteiseen metalli-orgaaniseen monikerroksiseen rakenteeseen (SURMOF, Surface Grown Metal–Organic Framework) [71]. Myös LPE-menetelmä, kuten solvotermaalinenkin menetelmä vaatii orgaanisen SAM-kerroksen substraatin päälle, jotta kerrostuminen onnistuisi [72]. LPE-menetelmällä saadaan substraatille kerros kerrokselta kasvatettua miedoissa olosuhteissa sileitä, huokoisia ja jatkuvia ohutkalvoja, joilla on suuntautunut kiderakenne [72]. LPE-menetelmässä lähtöaineliuokset, joissa metallilähtöaine ja ligandit ovat erikseen, tuodaan substraatin pinnalle vaiheittain. Reaktioliuos huuhdellaan pois jokaisen kerroskasvatusaskeleen välissä liuottimen avulla, jotta saataisiin reagoimattomat yhdisteet pois pinnalta. Huuhtelu edesauttaa ohutkalvon paksuuden kontrollointia ja parantaa sen suuntautuneisuutta [73]. Jokainen kerrostusvaihe tuottaa saman määrän materiaalia kerrokseen [1]. LPE-menetelmä on osoittautunut hyväksi keinoksi vähentää sekundäärisen hilarakenteen syntyä MOF-rakenteen suuriin huokosiin ja sillä pystytään kasvattamaan sellaistakin ohutkalvoa, jota ei ole mahdollista kasvattaa perinteisellä solvotermaalisella menetelmällä [1]. LPE-menetelmä ei sovi kaiken tyyppisille MOF-rakenteille. Joidenkin MOF-materiaalien kanssa saadaan aikaseksi kontrolloitua ja selektiivistä kasvua, kun taas joidenkin materiaalien kanssa kasvattaminen LPE-menetelmällä ei onnistu ollenkaan [71].

Myös geelikerroskasvatuksen avulla voidaan valmistaa MOF-ohutkalvoja. Ohutkalvo-kerros saadaan upottamalla substraatti geeliin, joka sisältää lähtöaineet, kuten metallisia polymeerejä. Geelikerros toimii eräänlaisena varastona metallisille reagensseille.

Substraattina voi toimia esimerkiksi SAM-kerroksella päällystetty kultasubstraatti, jonka SAM-kerroksen pinnassa on funktionaalisina päätyryhminä esimerkiksi OH- ja COOH-ryhmiä. Menetelmän toisessa vaiheessa geelillä päällystetty substraatti käsitellään liuotimen kanssa, jotta geelin sisälle muodostuisi MOF-kiteitä [74]. Liuottimena voi toimia esimerkiksi karboksyylihappoliuos [13]. Geelikerroskasvatuksen avulla saadaan suuntautunutta ohutkalvoa, ja ohutkalvon paksuutta pystytään kontrolloimaan muuttamalla metallia sisältävän lähtöaineen konsentraatiota geelissä. Saadut ohutkalvot ovat huokoisia ja muistuttavat sintrattua jauhetta [74]. Yksi suurimmista haasteista tällä menetelmällä on kasvattaa yhtäjaksoista ohutkalvoa. Myös syntyvän ohutkalvon huono adheesio substraatin pintaan saattaa olla ongelma [13].

4.4 MOF-ohutkalvojen valmistusmenetelmien vertailu

Ohutkalvojen valmistusmenetelmiä, käytettäviä lähtöaineita ja substraattia voidaan vaihdella sovelluskohteesta riippuen. Substraattia voidaan käyttää sellaisenaan tai se voidaan päällystää SAM-kerroksella riippuen käytettävästä menetelmästä. Ohutkalvokasvatus voi tapahtua joko nestefaasissa tai kaasufaasissa. MOF-rakennetta pystytään valmistamaan monilla eri valmistusmenetelmillä ja eri tilanteisiin sopii eri valmistusmenetelmä. Lopullisen ohutkalvon laatu riippuu käytetystä valmistusmenetelmästä. Joissakin sovelluksissa vaaditaan hyvin homogeenista ja sileää ohutkalvoa, ja joskus riittää karheampikin ohutkalvon rakenne. [3]

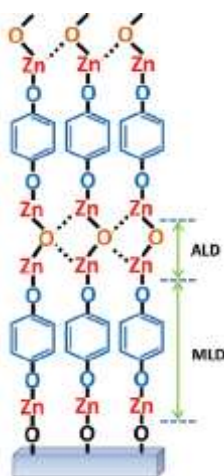
MOF-ohutkalvon kasvua solvotermaalisesti emäliuoksesta on vaikeaa kontrolloida, lisäksi MOF-rakenteen huokosiin saattaa kasvaa toinen kidehila pääkidehilan sisään. Nestefaasiepitaksian (LPE) avulla voidaan vähentää huokosiin syntyvää kidehilaa, koska sillä pystytään kasvattamaan substraatin päälle vain yhdenlaista kidehilarakennetta [1]. Jotta MOF-ohutkalvo kiinnittyisi jäykästi substraatin pintaan, täytyy sekä LPE- että solvotermaalisella menetelmällä substraatin pinta käsitellä etukäteen ja kerrostaa se päätyfunktionaalisia ryhmiä sisältävällä SAM-kerroksella [75]. Sekä solvotermaalinen kasvatus emäliuoksesta, LPE-menetelmä ja geelikerroskasvatus perustuvat MOF-ohutkalvon kasvatukseen nestefaasireaktioiden avulla. Näissä menetelmissä tarvitaan ylimääräistä työtä, kun reagoimattomia lähtöaineita sisältävät liuokset täytyy poistaa kasvatuskierrosten välissä [76]. Lisäksi näillä menetelmillä kasvatetun valmiin ohutkalvon

jatkuvuus voi olla huono ja ohutkalvorakenteen kiinnittyminen substraatin pinnalle kasvatuksen aikana voi olla vaikeaa [13]. Nestefaasissa tapahtuvien ohutkalvokasvatusten ongelmat voidaan eliminoida yhdistetyllä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä, koska ohutkalvojen kasvatus tapahtuu kaasufaasissa [12].

5 Ohutkalvojen kasvatus ALD/MLD-menetelmällä

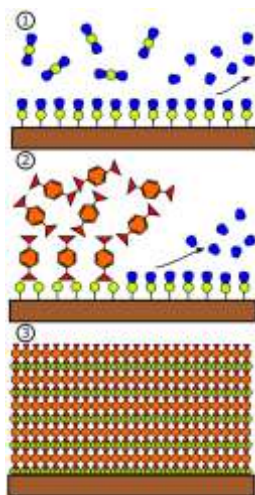
5.1 ALD/MLD-menetelmä

ALD-menetelmä perustuu kaasufaasissa tapahtuviin saturoituihin pintareaktioihin, eli ideaalitapauksessa jokainen pinnan aktiivinen atomipaikka täyttyy ja ohutkalvon kasvatus tapahtuu yksi atomikerros kerrallaan, jolloin syntyvän ohutkalvon paksuutta ja laatua on helppo kontrolloida [77]. Molekyylikerroskasvatusmenetelmä (MLD, Molecular Layer Deposition) on vastaava menetelmä kuin ALD, mutta atomien sijaan käytetään molekyyliä. MLD-menetelmällä voidaan kasvattaa orgaanisista molekyyleistä ohutkalvoa. Yhdistämällä ALD- ja MLD-menetelmä, voidaan kasvattaa vuorotellen atomi- ja molekyylikerroksia, mitä voidaan hyödyntää epäorgaanis-orgaanisten hybridiohutkalvojen kasvatuksessa ja kiteisten MOF-ohutkalvojen kasvatuksessa [10,78]. ALD/MLD-menetelmällä voidaan melko miedoissa olosuhteissa kasvattaa MOF-ohutkalvoa yksinkertaisella yhden askeleen prosessilla [10]. Kuvassa 30 on havainnollistettu ALD/MLD-menetelmää.



Kuva 30. Yhdistetyllä ALD/MLD-menetelmällä kasvatettu ohutkalvon rakenne, jossa vuorottelee MLD-menetelmällä kasvatettu orgaaninen osa; ja ALD-menetelmällä kasvatettu epäorgaaninen osa. [79]

Yhdistetyllä ALD/MLD-menetelmällä valmistettujen ohutkalvojen paksuutta on helppo kontrolloida nanometrin tarkkuudella, koska sekä epäorgaanisen, että orgaanisen lähtöaineen pintareaktiot substraatin kanssa ovat itserajoittuvia. Saturoituvat pintareaktiot ovat ALD/MLD-menetelmän yksin tärkeimmistä ominaisuuksista. Ohutkalvo kasvaa tasaisesti, koska eri lähtöaineet reagoivat reaktorissa substraatin kanssa eri aikaan, jolloin kaasufaasissa ei pääse muodostumaan mahdollisia partikkeleita lähtöaineiden kesken. ALD/MLD-menetelmälle on tyypillistä, että kerrostettava pinta saturoituu nopeasti eikä pidemmällä lähtöainepulssipituuksilla saada paksumpaa kalvoa aikaiseksi. Lähtöaineet adsorboituvat pintaan ja desorboituvat pois pinnasta niistä kohdista, joissa kaikki aktiiviset pintapaikat ovat jo reagoineet loppuun. Tämän jälkeen lähtöainemolekyylit siirtyvät reagoimaan seuraavan vapaan ja aktiivisen pintapaikan kanssa. Tästä johtuen erilaiset lähtöainevirtaukset eivät vaikuta lopullisen ohutkalvokerroksen paksuuteen tai laatuun, vaikka osa substraatin pinnasta saattaakin saturoitua nopeammin [12]. Ideaalista kasvunopeutta voidaan verrata molekyylin kokonaispituuteen. Yleensä yhden kasvatuskierroksen kasvunopeus (GPC, Growth per Cycle) on pienempi kuin ohutkalvoon kasvatettujen molekyylin yhteispituus. Kasvatusprosesseja kehitetään, jotta kasvunopeus olisi lähellä laskettua molekyylin yhteispituutta [55]. Yksi syy ohutkalvon ei-ideaaliseen kasvuun on substraatin pinnassa olevien yhdisteiden hajoaminen jo reaktioon vaadittavissa kasvatuslämpötiloissa, jolloin uutta materiaalia adsorboituu substraatin pintaan [12]. Tästä johtuen valmistettavan ohutkalvon täytyy olla vakaa reaktio-olosuhteissa, eli usein noin 100–300 °C:ssa [80]. Toinen mahdollinen syy, joka hidastaa kasvunopeutta ovat pintareaktiot, jotka onnistuvat vain osittain. Joillakin lähtöaineilla pintareaktioita ei tapahdu ollenkaan [12], jos steerinen este on liian suuri [5]. Kuvassa 31 on ALD/MLD-kasvatuksen kolme eri vaihetta.



Kuva 31. ALD/MLD-prosessi, jossa inertti kaasu huuhtelee reaktiokammion eri lähtöainepulssien välillä. Epäorgaaninen ja orgaaninen lähtöainepulssi tuodaan substraatille vaiheittain. Lopputuloksena on ALD/MLD-kerros, jota voidaan toistaa vaadittu määrä halutun paksuuden saamiseksi. [81]

Ohutkalvokasvatuksissa jokaisella lähtöaineparilla on ominainen kasvatuslämpötilaväli, missä kasvunopeus pysyy vakiona riippumatta kasvatuslämpötilasta. Tämä ilmiö näkyy ALD-tasanteena kasvunopeuskuvaajissa [13]. ALD-ikkunan pituuteen vaikuttaa käytetyt lähtöaineet [82]. Alhaisissa reaktiolämpötiloissa lähtöaineet saattavat kondensoitua substraatin pinnalle tai pintareaktioilla ei ole tarpeeksi lämpöenergiaa saattaa reaktioita loppuun. Korkeammissa lämpötiloissa pinnassa olevat yhdisteet voivat hajota, jolloin adsorbaatio lisääntyy tai osa pinnan yhdisteistä saattaa desorboitua korkeassa lämpötilassa, eivätkä ne enää reagoi uudestaan pinnan kanssa [83]. ALD/MLD-menetelmällä ohutkalvon kasvunopeus laskee yleensä kasvatuslämpötilan kasvaessa, koska orgaanisten molekyylien suurempi lämpöliike ylittää niiden väliset heikot vuorovaikutukset [82].

Valmiit ohutkalvot saattavat tuhoutua korkeissa lämpötiloissa ja jo alemmissa lämpötiloissa voidaan nähdä pieniä rakenteellisia muutoksia. Lisäksi liian korkeassa kasvatuslämpötilassa ohutkalvojen kiteytyminen ei onnistu ja ohutkalvoa ei muodostu ollenkaan. Kun tiedetään korkein lämpötila, jonka alapuolella valmis ohutkalvo on vielä vakaa, voidaan reaktiolämpötilaa vaihdella sen alapuolella reilusti. Alimman kokeilulämpötilan täytyy olla tarpeeksi suuri, jotta syntyvien sidoksien muodostuminen olisi mahdollista ja lähtöaineen kondensoituminen voitaisiin välttää. Yleensä on hyvä valita

matala kasvatuslämpötila, koska lähtöaineet saattavat hajota korkeissa reaktiolämpötiloissa. Kun sopiva kasvatuslämpötila on löydetty, voidaan vaihdella lähtöaineiden pulssipituuksia. [13]

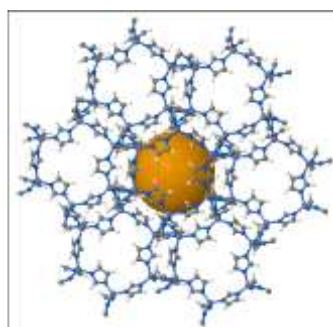
Lähtöaineiden pulssipituuksia vaihdellaan, jotta saataisiin selville, millä lähtöaineiden pulssipituuksilla ohutkalvon kasvu saturoituu [13]. Lähtöaineet voivat olla joko kiinteässä, nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa. Kaasumaisessa muodossa olevat lähtöaineet voidaan annostella suoraan reaktorissa olevaan kantajakaasuvirtaukseen, jos reagensseilla on sopiva kaasunpaine. Vaihtoehtoisesti kantajakaasuvirtaus voi kulkea kiinteän tai nestemäisen reagenssin yli, jolloin jos niillä on sopiva höyrynpaine, niin lähtöainetta haihtuu ja sitä kulkeutuu kantajakaasun mukana substraatille. Kantajakaasuvirtaus määrittelee lähtöaineen reaktorissa viettämän ajan. Ohutkalvojen kasvu on nopeampaa ALD-reaktorilla, jossa on käytössä sekä lähtöaineiden kantajakaasu, että huuhtelukaasu reaktorin puhdistamiseksi reagoimattomista lähtöaineista [12]. On kuitenkin tärkeää huomioida, että lähtöaineiden huuhtelupulssit eivät saa olla liian pitkiä, koska lähtöainetta saattaa sublimoitua pois substraatin pinnasta takaisin reaktori-kammioon [29]. ALD-reaktoreissa, joissa ei ole kantajakaasua, poistetaan reagoimattomat lähtöaineet reaktiokammioista pumpun avulla. Tämän menetelmän etuina ovat lähtöaineiden pitkät viipymäajat reaktiokammiossa ja niiden tehokas hyödyntäminen. Toisaalta ilman kantajakaasua reagoimattomien lähtöaineiden poistuminen reaktorista voi kestää kauan. Lisäksi alhaisessa reaktiopaineessa pumppausajat voivat olla pitkiä [12].

ALD/MLD-menetelmällä voidaan kasvattaa ohutkalvoa monille eri substraateille, kuten piille, lasille, orgaanisille polymeereille, 3D-rakenteen päälle ja biologiselle substraatille. Substraatin valinta ei yleensä vaikuta ohutkalvon ominaisuuksiin [12,82]. Tosin ohutkalvon kasvunopeus saattaa olla parempi käytettäessä funktionalisoitua substraattia [55]. ALD-menetelmästä tekee erikoisen se, että sillä voidaan kasvattaa ohutkalvoa kolmiulotteisen materiaalin päälle [84]. Kalvon kasvu kolmiulotteiselle pinnalle lisää ohutkalvorakenteen ominaispinta-alaa, ja seurauksena saadaan aivan uusia sovelluskoh-teita MOF-ohutkalvoille. Lisäksi ALD-menetelmällä voidaan päällystää isoja alueita tai useampia substraatteja samaan aikaan. Ainoastaan reaktorin koko on rajoittava tekijä substraatin valitsemisessa [12].

Yleensä karboksyylihappojen kanssa ohutkalvon kasvunopeus ALD/MLD-menetelmällä laskee korkeassa kasvatuslämpötilassa. Saturoitumattomien happojen kasvunopeudet ovat suuremmat kuin saturoitujen happojen. Aromaattisen bentseenihapon kasvunopeus riippuu karboksyylihapporyhmien määrästä ja niiden liittymäkohdista. Bentseenihappo, jossa on vain yksi karboksyylihapporyhmä, kasvaa heikosti. Bentseeni-1,3-karboksyylihappo ja bentseeni-1,4-karboksyylihappo kasvavat melkein yhtä nopeasti, suurimmillaan noin 8 Å/sykli käytettäessä trimetyyli-alumiinia epäorgaanisena lähtöaineena. Trikarboksyylibentseenihapolla on suurin kasvunopeus, noin 13,4 Å/sykli. Bentseeni-1,2,4,5-tetrakarboksyylihappo taas kasvaa heikommin. [55]

5.2 MOF-ohutkalvojen kasvatus ALD/MLD-menetelmällä

Kiteistä MOF-ohutkalvoa on aikaisemmissa tutkimuksissa kasvatettu hyödyntäen ALD-menetelmää esimerkiksi ZIF-8:n (Kuva 32), eli sinkki-(2-metyyli-imidazolaatti)₂:n kasvatuksessa. Sen rakennetta voidaan hyödyntää mikroelektronikassa, esimerkiksi aktiivisena sensoripäällysteenä [85], alhaisen κ :n dielektrinä [86] tai muunneltavana johteena [18]. ALD-menetelmää hyödynnettiin ensin kasvattamalla sinkkioksidikalvot 240 °C kasvatuslämpötilassa. Lähtöaineina käytettiin happiplasmaa ja dietyylisinkkiä. ALD-menetelmällä valmistetut sinkkioksidikalvot muunnettiin ZIF-8:ksi CVD-prosessilla (Chemical Vapor Deposition) 2-metyyli-imidazolikaasun avulla, missä vedellä on merkittävä rooli ZIF-8-ohutkalvon kiteytymisessä [87].

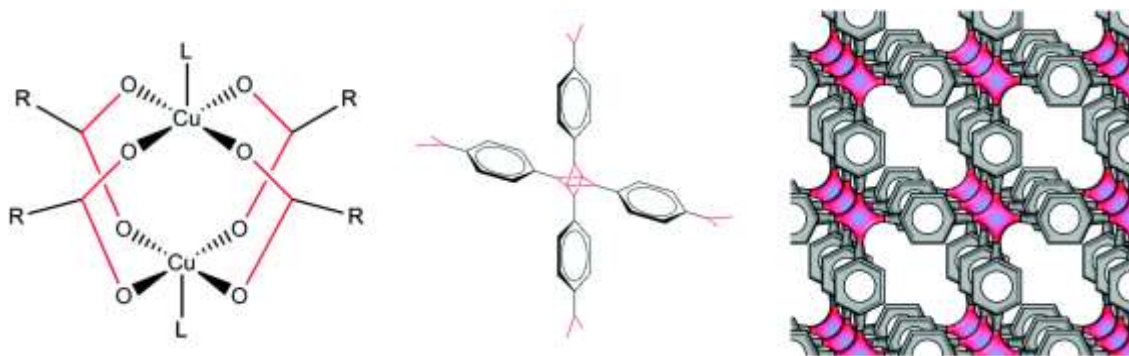


Kuva 32. ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) on sinkki-ioneista ja imidatsolirenkaista koostuva MOF-materiaali. Rakenteen sisällä oleva pallo kuvaa huokoskokoa, johon voidaan varastoida kaasua. [19]

Toinen esimerkki ALD/MLD-menetelmää hyödyntäen saaduista MOF-ohutkalvoista on lähtöaineilla sinkkiasetaatti (ZnAc_2) ja tereftalaattihappo (1,4-bentseenidikarboksyylisäily). Kasvatustilanteen ollessa alle $300\text{ }^\circ\text{C}$, olivat ohutkalvot amorfisia, mutta ne kiteytyivät 60 % kosteassa huoneilmassa. Adsorptiotestien perusteella ohutkalvot, jotka olivat kiteytyneet kosteassa huoneilmassa, eivät olleet huokoisia, joten ne kiteytettiin uudelleen autoklaavissa dimetyyliformamidin (DMF) kanssa. Lopputuloksena saatiin mikro- ja makrohuokoinen MOF-5-rakenne. [13]

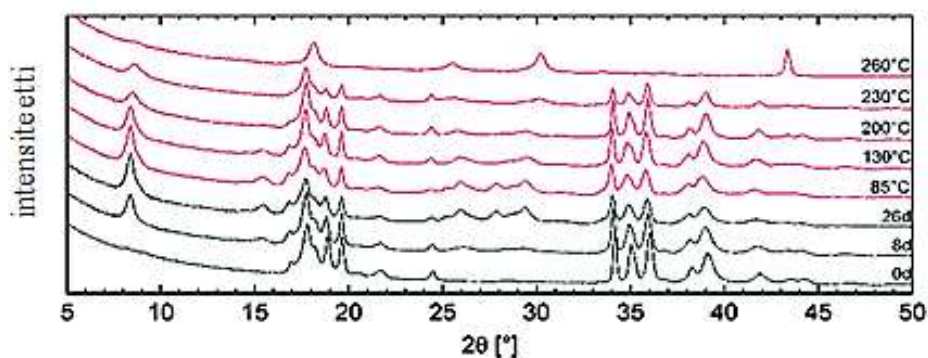
Joidenkin ALD/MLD-menetelmällä kasvatettujen MOF-ohutkalvojen kiteinen rakenne saattaa tuhoutua ilmankosteuden takia huoneilmassa. Toisaalta osa alun perin amorfisista ohutkalvoista saattaa kiteytyä ilmankosteuden avulla huoneilmassa. Lisäksi jotkut ALD/MLD-menetelmällä valmistetut ohutkalvot saattavat tarvita vielä solvotermaalisen valmistusprosessin, jossa ohutkalvon rakenne saadaan kiteytettyä. [13]

ALD/MLD-menetelmällä on kasvatettu onnistuneesti matalissa lämpötiloissa kiteistä kuparitereftalaatti-MOF-ohutkalvoa [10]. Lähtöaineena käytettiin $\text{Cu}(\text{thd})_2$:ta (kupari-2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni), joka valmistettiin itse [88] ja orgaanisena lähtöaineena käytettiin kaupallista tereftalaattihappoa (TPA). Ohutkalvon rakenne on lamellaarinen ja muistuttaa myllyratasta [10]. Vastaavanlainen rakenne on kupari(II)trans-1,4-sykloheksaanidikarboksylaattilla [89]. Kuvassa 33, nähdään, kuinka siipirasrakenne koostuu kahdesta kupariatomista, jotka ovat kytkeytyneet toisiinsa neljän tereftalaattimolekyylin avulla (TP, 1,4-bentseenidikarboksylaatti). Kaksiulotteiset myllyrataskerrokset kerrostuvat päällekkäin muodostaen huokosia, jotka ovat kohtisuorassa pintaan nähden [58].



Kuva 33. Vasemmalla on CuTP:n myllyratasrakenne, jossa R on tereftalaatti ja L on koordinaatiopuoli. Oikealla on havainnollistettu huokosten järjestäytymistä rakenteessa. [10]

Kiteisen CuTP-ohutkalvon paksuus kasvoi lineaarisesti riippuen syklimäärästä ja kasvu saturoitui pidemmillä lähtöainepulssipituuksilla. CuTP-ohutkalvon kasvunopeus hidastui ja tiheys kasvoi kasvatuslämpötilan kasvaessa. Kuvassa 34 on CuTP-ohutkalvojen GIXRD-kuvaajat. [10]



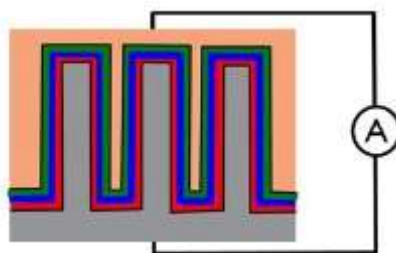
Kuva 34. CuTP-ohutkalvojen GIXRD-kuvaajat, jotka osoittavat, että kiteisyys lisääntyy huoneilmassa ja säilyy lämpökäsittelyissä. Lämpökäsittelyissä kiteisyys säilyy vielä 200 °C lämpötilassa. Muokattu lähteestä [10].

ALD-menetelmä on paras valinta kun tavoitteena on saada erittäin tasaista ohutkalvoa tai halutaan kasvattaa ohutkalvoa kolmiulotteisen rakenteen päälle [1]. Tulevaisuus näyttää ALD/MLD-menetelmän kannalta lupaavalta, koska monet sovellukset tarvitsevat ohutkalvoteknologiaa, jolla voidaan kontrolloida tarkasti kalvon paksuutta ja yhdenmukaisuutta [12].

5.3 Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat ohutkalvomoduulit

Uusiutuvilla orgaanisilla elektrodimateriaaleilla on paljon hyötypuolia verrattuna siirtymämetalleihin perustuviin epäorgaanisiin elektrodimateriaaleihin, joiden valmistus vaatii paljon energiaa. Orgaaniset elektrodimateriaalit koostuvat halvoista, ympäristöystävällisistä, kierrätettävistä ja kevyistä materiaaleista. Orgaanisilla molekyyleillä on suuri teoreettinen ominaiskapasiteetti. Niillä on mahdollisuus moninkertaisiin hapettumis-pelkistymisprosesseihin molekyylä kohden. Lisäksi hapettumis-pelkistymisprosesseja voidaan muokata vaihtamalla orgaanisten molekyyliden funktionaalisia ryhmiä. Orgaaniseen molekyyliin voidaan esimerkiksi lisätä elektroneita puoleensavetäviä tai elektroneja luovuttavia funktionaalisia ryhmiä. [9]

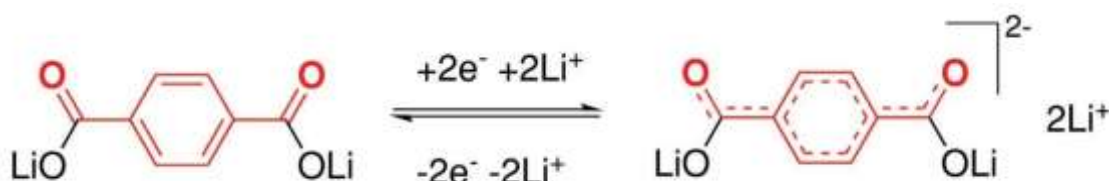
Syy, miksi orgaanisia elektrodimateriaaleja ei ole käytetty, on niiden epävakaus sekä ongelmat liittyen materiaalin liukenemiseen. Orgaaniseen elektrodimateriaaliin tarvitsee lisätä paljon sähköä johtavia lisäaineita [9]. Nämä ongelmat voitaisiin välttää kiinteän olomuodon ohutkalvometalli-ioniakuilla, kun nestemäinen elektrolyytti korvattaisiin kiinteällä elektrolyytillä. Välimatkat ohutkalvoakuissa olisivat lyhemmät, jolloin orgaanisten aineiden huono johtavuus ei olisi enää yhtä suuri ongelma [11]. Lisäksi orgaanisiin elektrodimateriaaleihin perustuva ohutkalvo voidaan saada kolmiulotteiseksi, mikä lisäisi akun ominaispinta-alaa, jolloin energiatiheys olisi suurempi ja metalli-ionin diffuusioreitti lyhempi (Kuva 35). Näin saataisiin aikaiseksi akku, jonka tehosiheys on suurempi verrattuna kaksiulotteisen rakenteen akkuihin. Kolmiulotteisen rakenteen päälle kasvatettu kiinteän olomuodon mikroakku mahdollistaa myös vieläkin pienempien sähkölaitteiden valmistamisen, koska pienet sähkölaitteet vaativat vastaavasti pienikokoisia energian varastoimissysteemejä, mikä on mahdollista kolmiulotteisen ohutkalvoakun avulla [90].



Kuva 35. Kolmiulotteisessa kiinteän olomuodon mikroakussa elektrodin pinta-ala on suuri, jolloin energiatiheys on suurempi. [91]

Termisesti stabiili ja sähkökemiallisesti aktiivinen litiumtereftalaatti (LiTP) on lähiaikoina löydetty anodimateriaali, jota voidaan käyttää litiumioniakuissa. Litiumtereftalaattia pidetään lupaavana orgaanisena elektrodimateriaalina. Monilla litiumiin perustuvilla koordinaatorakenteilla on kyky varastoida energiaa, mutta litiumtereftalaattia pidetään parempana, koska sillä on korkea ominaisenergia. Litiumtereftalaatilla on reversiibeli kapasiteetti 300 mAh/g, kun sitä testattiin litiumioniakussa anodina potentiaalivälillä 0,8-1,4 V vs. Li. Latautumis- ja varautumisprosessin aikana jokainen tereftalaattimolekyyli on liittynyt kahteen litiumioniin, jonka jälkeen se kiinnittyy neljään litiumioniin. Prosessissa hyödynnetään orgaanisen tereftalaattimolekyylin redox-aktiivisia karboksylaattiryhmiä. Orgaanisten molekyylien

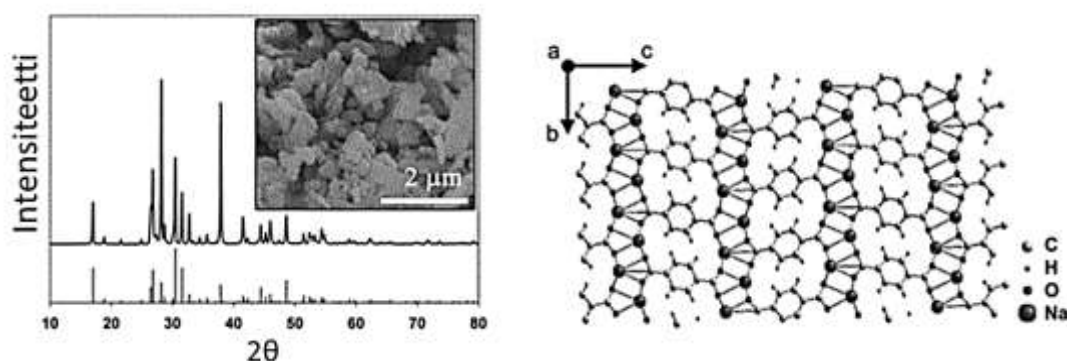
konjugoitumisen laajentumisella vahvistetaan molekyylien välisiä sidosvuorovaikutuksia [92]. Kuvassa 36 on havainnollistettu litiumtereftalaatin konjugoitumista.



Kuva 36. Litiumtereftalaatin konjugoitumisen laajentuminen vahvistaa molekyylin sidosvuorovaikutuksia. [93]

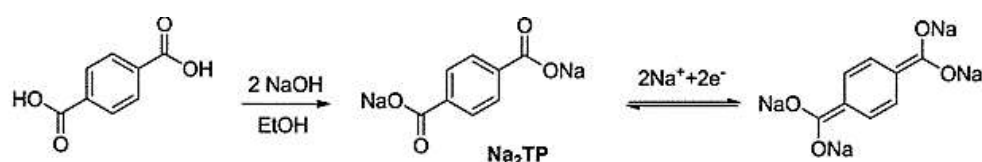
Natriumioniakkujen soveltuvuutta seuraavan sukupolven akuiksi on tutkittu, koska natrium on kevyt, ympäristöystävällinen, kierrätettävä ja halpa alkuaine [94]. Natriumia ei ole yleisesti pidetty yhtä hyvänä akkumateriaalina kuin litiumia, johtuen natriumionin huonosta kinetiikasta, interkalaatioreaktioista ja alhaisemmasta hapetus/pelkistyspotentiaalista. Natriumilla on suurempi ionisäde (102 pm) kuin litiumilla (76 pm) [95]. Natrium diffundoituu hitaammin useimmissa elektrodirakenteissa verrattuna Li^+ -ioniin [96] ja isomman Na^+ -ionin mahtuminen vaatii suuremmat hilalaajentumiset ja suuremman rasitteen rakenteessa verrattuna Li^+ -ioniin [97]. Toisaalta elektrodirakenne, jolla on isompi tunnelikoko, suosii Na^+ -ionien diffuusiota, koska tässä tapauksessa natriumionilla on samanlainen rakenteellinen koko tunnelin koon kanssa [98]. Orgaanisilla yhdisteillä on joustavampi ja vähemmän jäykkä rakenne verrattuna epäorgaanisiin yhdisteisiin, mikä mahdollistaa natriumionien suuremman liikkuvuuden orgaanisiin yhdisteisiin perustuvassa materiaalissa [99]. Orgaanisia natriumioniakkuja voitaisiin soveltaa esimerkiksi joustavassa elektroniikassa [94].

Dinatriumtereftalaattia (NaTP) on tutkittu anodimateriaalina natriumioniakuissa, koska sillä on vähemmän jäykkä kiderakenne (Kuva 37) verrattuna epäorgaanisiin yhdisteisiin ja lyhempi diffundoitumismatka nanokokoisesta Na_2TP -partikkelista. Na_2TP :lla on hyvät sähkökemialliset ominaisuudet ja sen kapasiteetti heikkenee vasta yli 90 lataus/purkusyklin jälkeen. Sillä on ideaalinen redox-potentiaali ja hyvä tehoteho. [100]



Kuva 37. Vasemmalla on Na₂TP:n XRD-kuvaaja ja oikealla on Na₂TP:n kiderakenne. [100]

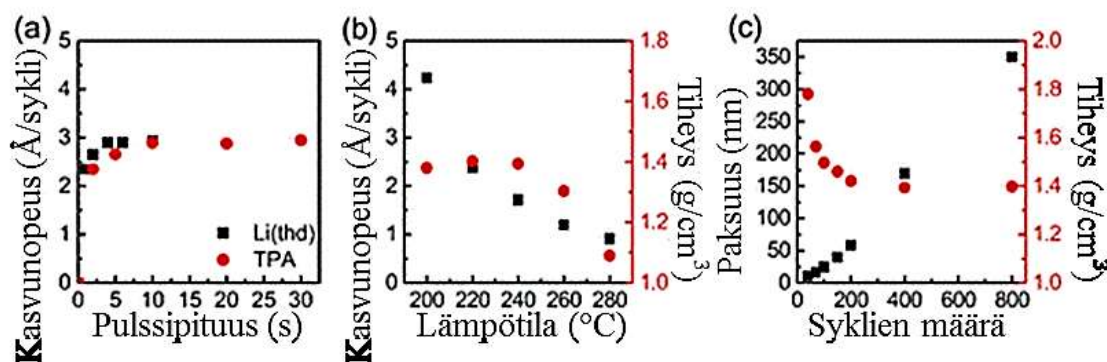
Na₂TP pystyy reversiibelisti kiinnittämään ja irrottamaan karbonyyliryhmien takia kaksi Na⁺-kationia, kuten kuvasta 38 nähdään. Na₂TP:n sähkökemiallinen tehokkuus perustuu kahden karbonyyliryhmän pelkistymiseen, missä C=O muuttuu O-Na-sidokseksi. Na₂TP-elektrodin sähkökemiallista tehokkuutta on arvioitu natriummetallia sisältävän puolikennon avulla. Redox-potentiaaliksi on saatu 0,4 V vs. Na/Na⁺, mikä on ideaali anodisovelluksissa ottaen huomioon turvallisuus ja energiatiheys [100]. Na₂TP-materiaalilla on alhainen pelkistymispotentiaali 0,29 V vs. Na⁺/Na. Materiaalilla on myös korkea reversiibeli kapasiteetti 250 mAh/g ja se kestää useita lataus/purkusyklejä. Na₂TP-elektrodimateriaali toimii huoneenlämpötilassakin [101].



Kuva 38. Na₂TP pystyy kiinnittämään reversiibelisti kaksi natriumkationia. Muokattu lähteestä [100].

Al₂O₃-eristekerros elektrodin pinnalla on tehokas keino parantaa natriumin varastoisominaisuuksia ja se voidaan kerrostaa elektrodin pinnalle ALD-menetelmällä. Al₂O₃-kerros estää SEI:n muodostumista elektrodin pintaan pelkistämällä elektrolyytit, jolloin ne hajoavat alkuperäisessä latauksen purkamisessa, mikä aiheuttaa suuren impedanssin. Myös lataus-purkauskertojen määrää saadaan kasvatettua Al₂O₃-eristekerroksen avulla. [101]

Litiumiin perustuvien orgaanisten elektrodimateriaalien ohutkalvokasvatukseen ei ole montaa menetelmää, koska mikrolitiumioniakuissa vaaditaan kolmiulotteista rakennetta, mikä vaatii saturoituvan ja itserajoittuvan vaiheittaisen ohutkalvokasvatuksen. Yhdistettävällä ALD/MLD-menetelmällä voidaan kasvattaa sähkökemiallisesti aktiivista orgaanista litiumelektrodiohutkalvoa. Litiumtereftalaatti (LiTP) on lähiaikoina löydetty anodimateriaali, jota voidaan käyttää litiumioniakuissa. Sähkökemiallisesti aktiivista orgaanista litiumelektrodiohutkalvoa kasvatettiin ALD/MLD-menetelmällä. Lisäksi mikrolitiumioniakuissa vaaditaan kolmiulotteista rakennetta, mikä vaatii saturoituvan ja itserajoittavan vaiheittaisen kasvatuksen. LiTP-ohutkalvojen kasvatuksissa käytettiin lähtöaineina Li(thd):ta (2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni) ja tereftalaattihappoa (TPA). Ohutkalvon kasvun saturoituminen todistettiin 200 °C:n kasvatuslämpötilassa 200 ALD/MLD-syklillä. Ohutkalvonäytteet olivat GIXRD-datan mukaan kiteisiä kaikissa kasvatuslämpötiloissa välillä 200–280 °C. Li(thd)-lähtöainepulssina ja sen huuhtelupulssina pidettiin vakiona 4 sekunnin pulssipituutta ja TPA:lla ja sen huuhtelupulssilla taas 10/30 sekunnin pulssipituutta. Ohutkalvon kasvunopeus oli noin 3 Å/sykli [11]. Kuvasta 39 nähdään LiTP-ohutkalvon kasvun ominaisuuksia.



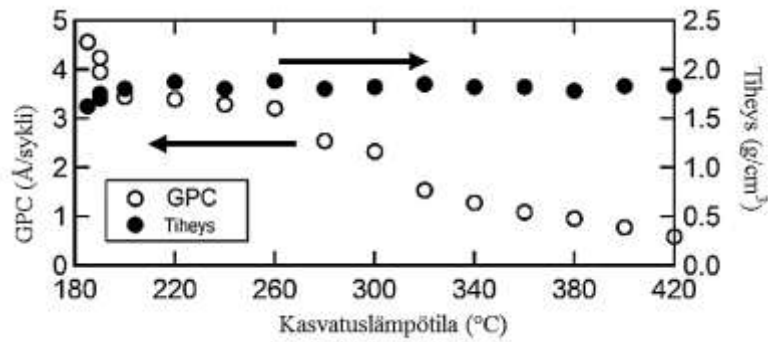
Kuva 39. a) Ohutkalvon kasvu saturoituu pidemmillä lähtöainepulssipituuksilla; b) Kasvunopeus laskee suuremmassa kasvatuslämpötilassa. Tiheys laskee korkeissa kasvatuslämpötiloissa; c) Ohutkalvon paksuus riippuu lineaarisesti syklimäärästä. Tiheys laskee syklimäärän kasvaessa, kunnes se saavuttaa vakiotiheyden. Muokattu lähteestä [11].

XRR-datan perusteella LiTP-ohutkalvojen tiheys pysyy melko samana 200–240 °C kasvatuslämpötiloissa. Korkeammissa lämpötiloissa tiheys laskee, koska mahdollisesti jompikumpi lähtöaineista hajoaa termisesti, jolloin hiiliepäpuhtaudet pääsevät tunkeutumaan rakenteeseen. Lineaarinen riippuvaisuus ei ole täydellinen syklimäärän ja

ohutkalvon paksuuden välillä, koska ohutkalvon kasvunopeus kasvaa jokaisella syklillä ja saavuttaa vakionopeuden noin 200 syklin jälkeen. Ohutkalvon tiheys taas laskee syklimäärän kasvaessa, kunnes se saavuttaa 200 syklin jälkeen pysyvän tiheydensä [11]. LiTP-ohutkalvon lopullinen tiheys vastasi suunnilleen samaa tiheyttä kuin sillä olisi bulkkimuodossa [26]. AFM-menetelmällä huomattiin, että 400 syklin jälkeen kalvon rakenne on jatkuvampaa kuin esimerkiksi 70 syklin jälkeen, jolloin näkyy vielä tyhjää tilaa rakeiden välissä. Suuremmilla syklimäärillä kalvossa olevat rakeet yhdistyvät. Vakiokasvunopeus saavutetaan, kun ohutkalvon pinta on jatkuvaa. Myös tiheyden pieneminen voi johtua siitä, kun rakeet yhdistyvät ja tyhjää tilaa ei pääse enää muodostumaan. FTIR-analyysin avulla saatiin tietää, että Li-COO-sidos on silloittunut ja että LiTP-ohutkalvot kestävät huoneilmassa säilytystä [11].

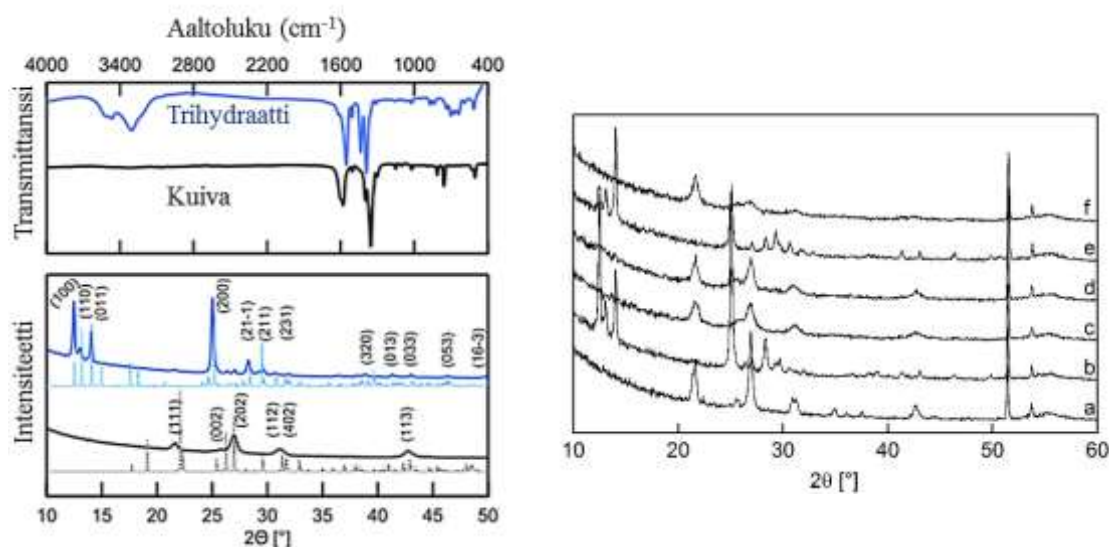
LiTP-ohutkalvon ominaisuuksia vastaelektrodina testattiin kasvattamalla sitä ruostumattoman terässubstraatin päälle, jolloin ohutkalvo toimi elektrodina. LiTP-ohutkalvoon ei tarvitse lisätä johtavia lisäaineita, mutta sen stabiilisuutta voidaan lisätä kerrostamalla suojaava LiPON-kerros (litiumfosforioxyynitridi), joka on kiinteän olomuodon elektrolyyttikerros. LiPON-elektrolyyttikalvon ansiosta ei-toivotut reaktiot LiPF_6 kanssa saatiin ehkäistyä ilman, että kennojen resistiivisyys kasvoi. [11]

Myös kalsiumtereftalaattia on ehdotettu käytettäväksi litiumioniakuissa anodimateriaalina [48]. Kalsiumiin perustuvaa metalli-orgaanista ohutkalvoa on kasvatettu tereftalaattihapon kanssa. Tutkimuksen mukaan CaTP-ohutkalvonrakenteen ominaispinta-ala on noin $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huokosten tilavuus on noin $4,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sillä on lisäksi hyvät mekaaniset ominaisuudet venytyskokeiden perusteella. ALD/MLD-kasvatuksissa epäorgaanisen lähtöaineen $\text{Ca}(\text{thd})_2$:n sublimaatiolämpötilana pidettiin 190°C ja pulssipituutena 5 s ja sen huuhtelupulssin pituutena 5 s. TPA:n sublimaatiolämpötilana käytettiin 180°C lämpötilaa ja sen lähtöainepulssipituutena oli 10 s ja huuhtelupulssipituus oli 15 s. CaTP-ohutkalvo kasvaa lineaarisesti ALD/MLD-menetelmällä ja sen kasvunopeus on noin $3\text{--}4 \text{ Å/sykli}$ kasvatuslämpötilassa 220°C [81]. Kuvassa 40 on kasvatuslämpötilan vaikutus CaTP-ohutkalvon kasvunopeuteen.



Kuva 40. CaTP-ohutkalvon kasvunopeus laskee korkeammassa kasvatuslämpötilassa. Kuvaajassa on tasanne, eli ALD-ikkuna, jossa kasvatuslämpötilan muuttaminen ei vaikuta kasvunopeuteen. Muokattu lähteestä [81].

CaTP-ohutkalvonäytteet olivat kiteisiä kaikissa valituissa kasvatuslämpötiloissa 190–420 °C välillä heti kasvatusten jälkeen tehtyjen mittauksien mukaan, mutta kiteisyys kasvoi huoneilmassa säilytyksen aikana, koska kalvo absorboi vettä. Tämä ilmiö näkyy GIXRD-kuvaajista ja FTIR-spektristä kuvassa 41. [81]



Kuva 41. CaTP-ohutkalvo absorboi vettä, koska vasemmalla FTIR-spektrissä on aaltoluvun 3400 cm^{-1} kohdalla vesimolekyyleistä johtuva värähdys. CaTP-ohutkalvon kiteisyys muuttuu, kun vettä koordinoituu rakenteeseen. Prosessi on reversiibeli. Oikealla ovat CaTP-ohutkalvonäytteen GIXRD-kuvaajat kosteus- ja lämpökäsittelyiden jälkeen: a) alkuperäinen näyte; b) 90 päivää vanha 30 % suhteellisessa kosteudessa säilytetty näyte; c) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ argonatmosfäärissä lämpökäsittelyn jälkeen; d) vuorokauden säilytetty 30 % suhteellisessa ilmankosteudessa; e) kosteuskäsittely $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa Millipore-vesikaasussa 4 tunnin ajan; f) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpökäsittely argonatmosfäärissä. Muokattu lähteestä [81].

KOKEELLINEN OSA

6 Kokeellisen osan tavoite

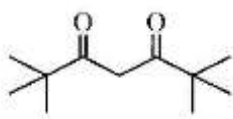
Kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää, pystytäänkö valituista lähtöaineista kasvattamaan kiteistä metalli-orgaanista ohutkalvoa (MOF, Metal Organic Framework) yhdistetyllä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä (ALD/MLD, Atomic/Molecular Layer Deposition) valituilla kasvatusparametreilla.

Ohutkalvonäytteiden koostumusta, kiteisyyttä, paksuutta ja stabiilisuutta kosteus- ja lämpökäsittelyissä analysoitiin ja vertailtiin. Ohutkalvonäytteiden analyysin tuloksia haluttiin vertailla kirjallisuudesta löytyviin vastaavien bulkkimateriaalien ominaisuuksiin. Eri ohutkalvonäytteitä vertailtiin myös keskenään. Tulosten perusteella toivottiin voitavan tehdä perusteltuja jatkotutkimusehdotuksia. Tuloksia on tarkasteltu kappaleessa 8 ja niitä on analysoitu ja vertailtu kappaleessa 10.

7 Ohutkalvonäytteiden valmistus

7.1 Lähtöaineet ja niiden valmistus

Seuraavia epäorgaanisia lähtöaineita käytettiin ohutkalvokasvatuksissa: Na(thd), K(thd), Mg(thd)₂ (thd = 2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni). Jo aikaisemmissa tutkimuksissa kiteisiä ohutkalvoja on kasvatettu käyttäen seuraavia epäorgaanisia lähtöaineita: Li(thd), Ca(thd)₂. thd-molekyylin perustuvat epäorgaaniset lähtöaineet valittiin, koska aikaisemmissa tutkimuksissa on huomattu niiden olevan sopivia ALD/MLD-kasvatuksissa [10,11], sillä ne eivät ole liian reaktiivisia. ALD/MLD-kasvatuksissa ei ole suositeltavaa käyttää liian reaktiivisia lähtöaineita, jotta lähtöaineet olisivat stabiilisia ilmassa. Kuvassa 42 on thd-molekyylin rakenne.



Kuva 42. thd-molekyylin rakenne (thd = 2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidioni). [102]

Kaikki epäorgaaniset lähtöaineet syntetisoitiin itse. Na(thd) syntetisoitiin liuottamalla 2,4 g NaOH-hiutaleita 10 millilitraan vettä. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla ilman lämmitystä, minkä jälkeen lisättiin 30 ml etanolia. 12 ml Hthd:ta sekoitettiin 10 ml etanoliin, ja liuos pipetoitiin NaOH-liuokseen. Liuos siirrettiin isoon dekanterilasiin ja sen suulle laitettiin osittain parafilmiä. Dekanterilasissa oleva saostuma laitettiin vakuumiin kuivumaan yön yli 50 °C lämpötilaan. Valkoinen jauhe puhdistettiin sublimoimalla se 170 °C lämpötilassa.

K(thd):n syntetisointi on vastaavanlainen kuin Na(thd):n syntetisointi. 2,6 g KOH-hiutaleita liuotettiin 10 ml vettä ja lisättiin 50 ml etanolia. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla sähkölevyllä 40 °C lämpötilassa. 10 ml etanolia sekoitettiin 9,6 ml Hthd:ta, minkä jälkeen liuos pipetoitiin KOH-liuokseen. Saostuma siirrettiin yöksi vakuumiin kuivumaan 50 °C lämpötilaan. Valkoinen jauhe puhdistettiin sublimoimalla se 180 °C lämpötilassa.

Mg(thd)₂ (Kuva 43) syntetisoitiin liottamalla 4,4 g Mg(CH₃COO)₂ · 4 H₂O noin 60 °C asteiseen 200 ml 50 % etanoliin magneettisekoittajan avulla. 8,5 ml Hthd:ta pipetoitiin liuokseen, jonka jälkeen lisättiin 10 ml vahvaa NH₃-liuosta. Liuosta lämmitettiin ja sekoitettiin 3 tuntia 90 °C asteisella levyllä. Sakka pestiin imusuodatuksella 50 ml veden ja 50 ml 30 % etanolin avulla. Sakka laitettiin yöksi vakuumiin uuniin 50 °C asteeseen. Jauhe puhdistettiin sublimoimalla se 130 °C lämpötilassa.



Kuva 43. Puhdas Mg(thd)₂ muodostaa lasimaisia pisaroita sublimaattorin kylmälle pinnalle.

Ohutkalvokasvatuksissa käytettiin orgaanisena lähtöaineena kaupallista tereftalaattihappoa (TPA, Terephthalic Acid), jonka puhtausaste on 99,0 % (Tokyo Chemical Industry

CO., Ltd, CAS: 100-21-0). Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu tereftalaattihapon olevan sopiva lähtöaine yhdessä thd -molekyyliin perustuvien epäorgaanisten lähtöaineiden kanssa [10,11]. Toisena orgaanisena lähtöaineena käytettiin 3,5-pyridiiniidikarboksyylihappoa (3,5-PDC). Sillä on aikaisemmissa tutkimuksissa kasvatettu onnistuneesti ohutkalvoa europiumiin perustuvan epäorgaanisen lähtöaineen kanssa [103].

7.2 ALD/MLD-laitteisto ja kasvatusparametrit

Ohutkalvonäytteet kasvatettiin yhdistetyllä atomi- ja molekyylikerroskasvatusmenetelmällä käyttäen reaktoria F-120, ASM Microchemistry Ltd. Ohutkalvoja kasvatettiin piisubstraatile (p-tyyppi, Si(100), Okmetic Ltd) ja lasille noin 3 mbar paineessa. Kasvatusparametreja optimoitiin, jotta saataisiin selville, onko kasvu saturoituvaa ja riippuuko ohutkalvon paksuus lineaarisesti syklimäärästä. Reaktorin kantajakaasuna ja lähtöainepulssien huuhtelukaasuna käytettiin 99,999 % typpikaasua (300 sccm), joka on valmistettu ilmasta Schmidin UHPN 3000 typpigenaattorilla. Lähtöaineet höyrystettiin reaktorin sisällä avoimesta lasiastiasta lähtöaineiden sublimaatiolämpötilassa. Taulukoissa 3 ja 4 on vakiona pidetyt ALD/MLD-reaktorin kasvatusparametrit. Kasvatusparametreja optimoitiin vaihtelemalla yhtä parametria muiden ollessa vakiona.

Taulukko 3. Kasvatusparametrit ALD/MLD-kasvatuksissa orgaanisen lähtöaineen ollessa tereftalaattihappo.

	NaTP	KTP	MgTP
Epäorgaaninen lähtöaine	Na(thd) = 180 °C	K(thd) = 220 °C	Mg(thd) ₂ = 117 °C
TPA	185 °C	185 °C	185 °C
Kasvatuslämpötila	220 °C	240 °C	210 °C
Syklimäärä	400	400	300
Pulssipituudet	4/4/10/30 s	4/4/10/30 s	5/5/10/30 s

Taulukko 4. Kasvatusparametrit ALD/MLD-kasvatuksissa orgaanisen lähtöaineen ollessa 3,5-pyridiiniidikarboksyylihappo.

	Na-3,5-PDC	K-3,5-PDC	Mg-3,5-PDC
Epäorgaaninen lähtöaine	Na(thd) = 190 °C	K(thd) = 180 °C	Mg(thd) ₂ = 115 °C
3,5-PDC	210 °C	190 °C	190 °C
Kasvatuslämpötila	290 °C	220 °C	240 °C
Syklimäärä	50	200	50
Pulssipituudet	2/4/8/12 s	5/5/12/30 s	7/7/12/30 s

8 Ohutkalvonäytteiden karakterisointi

8.1 Röntgenheijastus ja alhaisen tulokulman röntgendiffraktio

Röntgenheijastuksella (XRR, X-ray Reflectometry) saatiin selville ohutkalvonäytteiden paksuudet ja niiden avulla ohutkalvojen kasvunopeudet kasvatussykliä kohden valituissa reaktio-olosuhteissa. Lisäksi XRR-analyysin avulla vertailtiin eri ohutkalvonäytteiden tiheyksiä ja laatua. Tutkimukset tehtiin PANalyticalin X'Pert PRO diffraktometrillä Cu K_{α} -säteilyllä, jonka aallonpituus on 1,5405980 Å. Mittausalueena käytettiin 0,12–2,0° astetta. Ohutkalvojen paksuudet määritettiin X'Pert Reflectivity -ohjelman avulla. Paksuudet saatiin Fourier-muunnoksen avulla ja suoralla metodilla, jossa ohutkalvon paksuus saadaan selville XRR-kuvaajan kumpujen etäisyyksien ja kriittisen kulman manuaalisen määrittämisen avulla. Näistä kahdesta paksuuden arvosta otettiin keskiarvo, josta laskettiin kasvunopeus jakamalla kasvunopeus syklimäärällä.

Ohutkalvojen kiteisyyttä tutkittiin alhaisen tulokulman röntgendiffraktiomenelmällä (GIXRD, Grazing-Incidence X-Ray Diffraction), jossa käytettiin samaa laitetta kuin XRR-mittauksissa. Tulokulmana oli 0,5° ja alue $2\theta = 5\text{--}70^{\circ}$.

8.2 Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia

Fourier-muunnos infrapunaspektroskopian (FTIR, Fourier Transform Infrared) avulla saadaan selville ohutkalvorakenteen muodostavien molekyylien kemialliset sidokset ja pystytään tunnistamaan koordinoitumisen muoto. Lisäksi FTIR-spektristä pystytään tunnistamaan funktionaaliset ryhmät ja varmistamaan orgaanisen materiaalin läsnäolo ilman, että menetelmä vahingoittaisi ohutkalvoa. Kokeellisessa osassa ohutkalvonäytteiden analysoinnissa käytettiin Nicolet, Magna-IR 750 spektrometria. Mitattiin sekä piisubstraatin IR-spektri, että erikseen ohutkalvonäytteen IR-spektri. Näytteen spektristä vähennettiin piisubstraatin IR-spektri. Näytteet mitattiin transmissiomuodossa. Mittauksissa käytettiin keski-IR-aluetta 400–4000 cm^{-1} , mittausresoluutiona käytettiin 4 cm^{-1} . Kammio huuhdeltiin kuivalla ilmalla hiilidioksidin minimoimiseksi.

8.3 Kosteus- ja lämpökäsittelyt

Ohutkalvojen kiteisyyden ja koostumuksen stabiilisuutta tutkittiin lämpökäsittelyssä. Ohutkalvoja lämpökäsiteltiin PEO-601, ATV Technologie GmbH RTA-uunissa. Uunilla lämmitettiin ohutkalvoja 350 °C lämpötilaan. Lämpökäsittelyohjelmassa nostettiin lämpötilaa 20 °C/min ja pidettiin 15 min kohdelämpötilassa, jonka jälkeen laskettiin lämpötila 25 °C/min. Ohutkalvoja kuumennettiin argonatmosfäärissä, 5,0 Ar-kaasuvirtauksen ollessa noin 200 l/h. Lämpökäsittelyn jälkeen ohutkalvonäytteet analysoitiin kertaalleen FTIR-, XRR- ja GIXRD-menetelmillä. Ohutkalvonäytteille tehtiin myös kosteuskäsittelyitä kuvan 44 mukaisessa lasiastiasa.



Kuva 44. Koeasetelma ohutkalvonäytteiden kosteuskäsittelyissä valitussa suhteellisessa ilmankosteudessa.

Ohutkalvoja säilytettiin laboratoriossa, jossa suhteellinen ilmakosteus on noin 30 %. Kosteuskäsittelyissä seurattiin laboratorion ilmankosteutta korkeamman suhteellisen ilmankosteuden vaikutusta ohutkalvon kiteisyyteen ja koostumukseen. Liuos valmistettiin lisäämällä 30 g K_2SO_4 -suolaa 10 ml veteen, jolloin suhteellinen ilmankosteus oli 97 % (RH, Relative Humidity). Ohutkalvonäytteille tehtiin myös 50 % suhteellisen ilmankosteuden kosteuskäsittely käyttämällä 30 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ -suolaa ja 10 ml vettä. Lopulta valittiin käytettäväksi suolaksi 30 g NaCl 10 ml vedessä, jolla saatiin RH = 75 % suhteellinen ilmankosteus lasiastiaan.

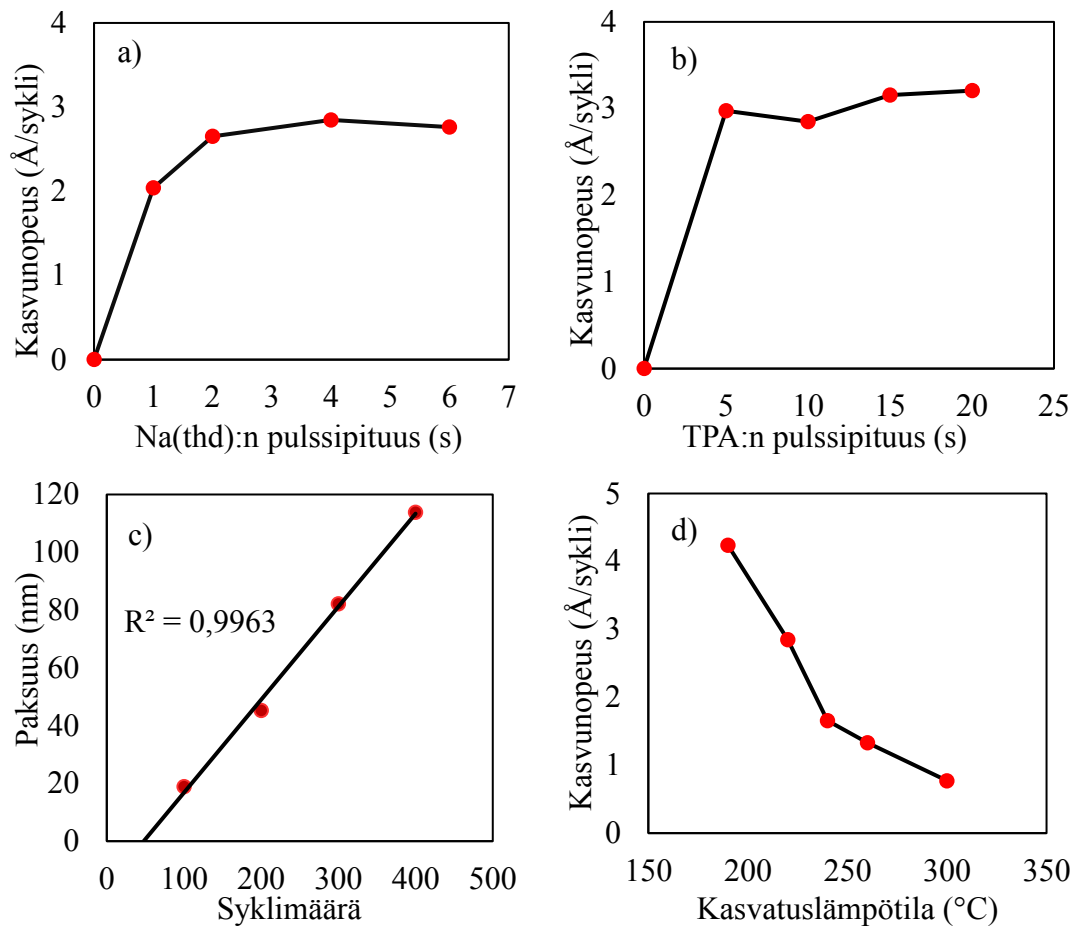
8.4 Uv-vis spektrofotometria

Hitachi U-2000 spektrofotometrilla mitattiin lasisubstraateille 400 ALD/MLD-syklin ohutkalvonäytteiden transmittanssi ja reflektanssi. Borosilikaattisubstraatti pestiin etanolilla nukkaamattomalla liinalla ja kuivattiin paineilmalla ennen kasvatuksia. Vertailuna mittauksissa käytettiin puhdasta borosilikaattisubstraattia. Mittausalueena käytettiin 190–1100 nm. Pohjaviivat mitattiin transmittanssimittauksissa tyhjällä mittauskammiolla ja reflektanssimittauksissa alumiinipeilin heijastuksesta.

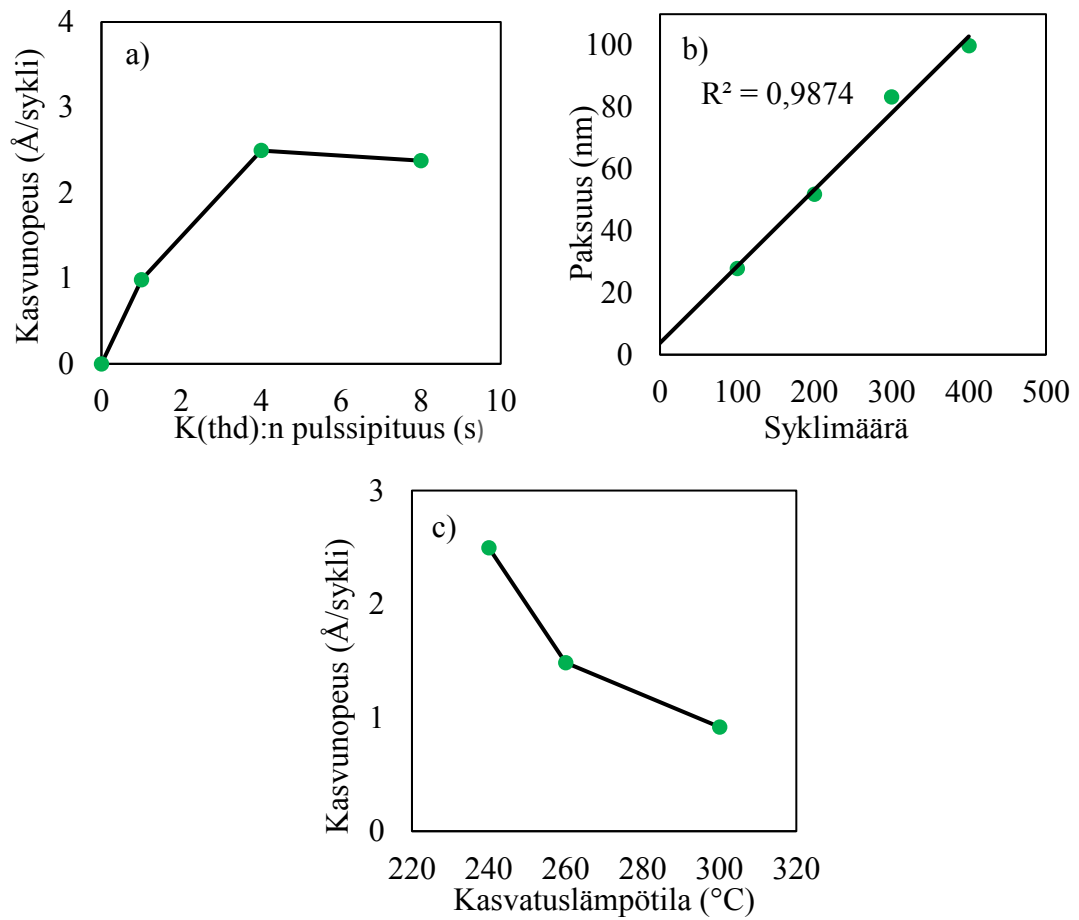
9 Ohutkalvonäytteiden mittaustulokset

9.1 Ohutkalvojen paksuuden ja kiteisyyden määrittäminen

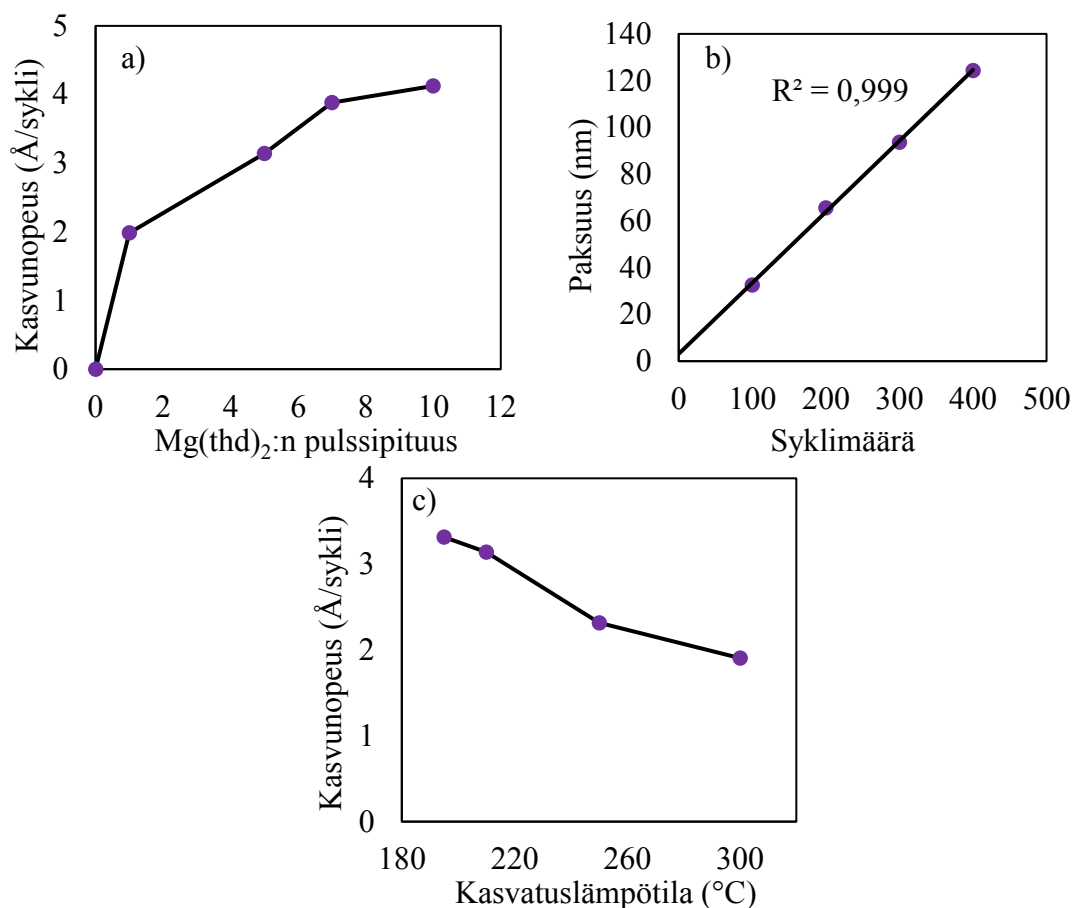
XRR-menetelmällä selvitettiin ohutkalvonäytteiden paksuudet, joiden avulla voitiin tutkia pulssipituuksien saturoitumista ja ohutkalvon kasvun lineaarisuutta sekä kasvatuslämpötilan vaikutusta kasvunopeuteen. Kuvissa 45, 46 ja 47 on NaTP-, KTP- ja MgTP-ohutkalvojen XRR-mittausten tuloksista saadut kuvaajat.



Kuva 45. a) ja b) NaTP-ohutkalvojen kasvunopeus saturoituu Na(thd)- ja TPA-pulssipituuden kasvaessa. Saturoituminen ja lineaarisuus todettiin 220 °C kasvatuslämpötilassa c) NaTP-ohutkalvojen paksuus riippuu lineaarisesti syklimäärästä. Nukleaation takia kuvaaja ei ala origosta. d) Ohutkalvon kasvunopeus hidastuu korkeammassa kasvatuslämpötilassa.



Kuva 46. a) KTP-ohutkalvon kasvu saturoituu K(thd)-pulssipituuden kasvaessa. b) Paksuus riippuu lineaarisesti syklimäärästä. Saturoituminen ja lineaarisuus todettiin 240 °C kasvatuslämpötilassa. c) Ohutkalvon kasvunopeus hidastuu korkeammassa kasvatuslämpötilassa.

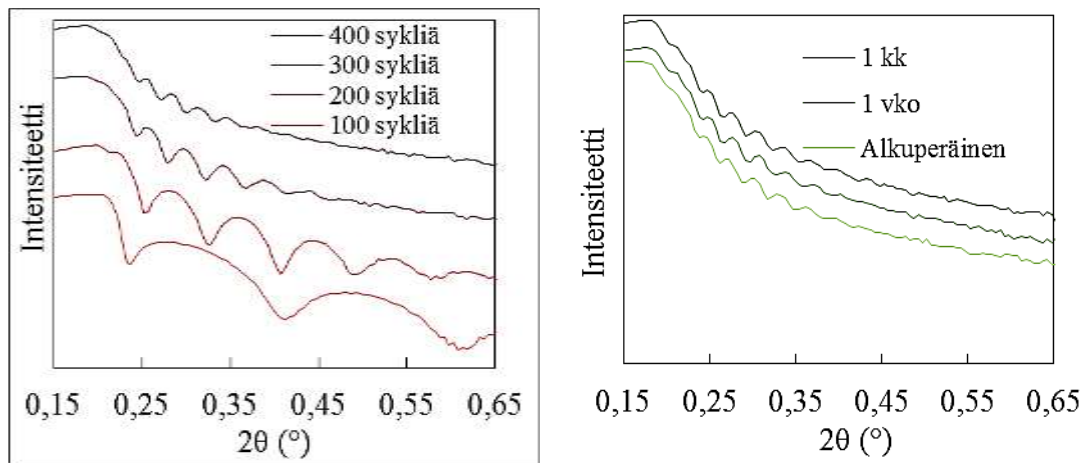


Kuva 47. a) MgTP-ohutkalvon kasvu ei täysin saturoidu Mg(thd)₂-pulssipituuden kasva-
essa. Lähtöaineen pulssipituuden optimointi tehtiin 210 °C kasvatuslämpötilassa. b)
Paksuus riippuu lineaarisesti syklimäärästä. Lineaarisuus todettiin 210 °C kasvatusläm-
pötilassa. c) Ohutkalvon kasvunopeus hidastuu korkeammassa kasvatuslämpötilassa.

XRR-mittauksien perusteella NaTP-ohutkalvojen kasvunopeus on 2,75 Å/sykli, KTP-ohutkalvojen kasvunopeus on 2,54 Å/sykli ja MgTP-ohutkalvojen kasvunopeus on 3,23 Å/sykli. Kasvunopeuksia on vertailtu kappaleessa 10 LiTP- ja CaTP-ohutkalvojen kasvunopeuksiin. Korkeammissa kasvatuslämpötiloissa ohutkalvon kasvunopeus hidastui, mikä on yleistä ALD/MLD-menetelmälle ja johtuu orgaanisen materiaalin desorptiosta. Lisäksi noin 280 °C lämpötilassa kasvu muuttuu CVD-tyyppiseksi [104] ja orgaanisten molekyylien suurempi lämpöliike ylittää niiden väliset heikot vuorovaikutukset [82]. Kasvatuslämpötilaa optimoidessa alin kasvatuslämpötila valitaan lähtöaineiden sublimoitumislämpötilan mukaan, joten alimmaksi rajalämpötilaksi valittiin tereftalaattihapon sublimaatiolämpötila reaktorissa. Ylimmäksi rajalämpötilaksi valittiin lämpötila, jossa desorption nopeus ei olisi liian suuri. NaTP-, KTP- ja MgTP-ohutkalvoilla ei ole selvää

ALD-tasannetta lämpötilakuvaajissa, minkä avulla olisi helpompi valita sopiva kasvatuslämpötila.

Ohutkalvojen tiheydet laskettiin XRR-kuvaajista saatujen kriittisten kulmien avulla. Sekä NaTP-, KTP- että MgTP-ohutkalvojen tiheydet pysyivät melko samoina riippumatta kasvatuslämpötilasta. Huoneilmasäilytys ei myöskään muuttanut ohutkalvojen tiheyttä merkittävästi. Ohutkalvojen tiheys näyttää olevan suurempi pienemmällä syklimäärällä, koska kriittisen kulman 2θ -arvo kasvaa pienemmällä syklimäärällä, kuten kuvasta 48 nähdään.



Kuva 48. Vasemmalla on NaTP-ohutkalvon syklimäärän vaikutus kriittiseen kulmaan. Tiheys laskee ja saavuttaa vakiotiheyden suuremmilla syklimäärillä. KTP-ohutkalvonäytteen (oikealla) kriittinen kulma, eli tiheys ei muutu huoneilmasäilytyksessä, 30 % suhteellisessa ilmankosteudessa, 1 kuukauden aikajakson aikana.

Ohutkalvojen tiheydet laskettiin XRR-kuvaajista kriittisen kulman avulla yhtälöllä 1.

$$\rho_m = \frac{\rho_e A}{N_A Z} \quad (1)$$

jossa A on keskimääräinen moolimassa, N_A on Avogadron vakio, Z on atomien järjestyslukujen keskiarvo.

Lausekkeessa keskimääräinen elektronitiheys ρ_e on saatu yhtälöstä 2.

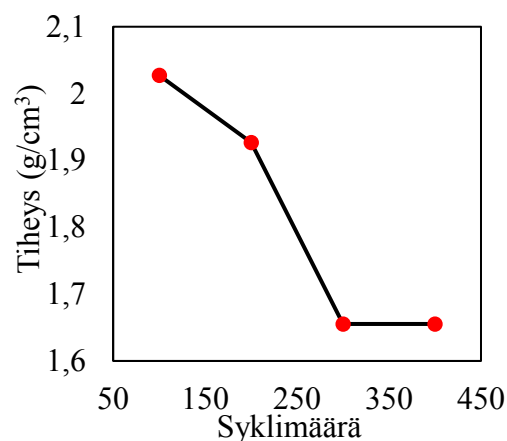
$$\rho_e = \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_e} \quad (2)$$

jossa θ_c on XRR-kuvaajan kriittinen kulma radiaaneina, λ on röntgensäteilyn aallonpituus ja r_e on klassinen elektronin säde.

Kun oletetaan, että ohutkalvo koostuu vain puhtaasta MOF-ohutkalvosta, voidaan tiheys ohutkalvolle laskea yhtälöiden 1 ja 2 avulla. Esimerkkinä on laskettu NaTP-ohutkalvon tiheys:

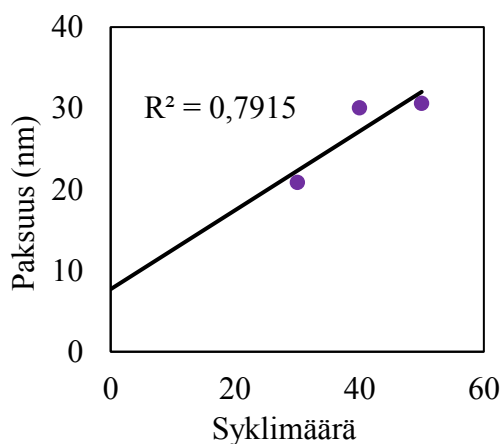
$$\begin{aligned} A(\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) &= \frac{(22,99 \cdot 2 + 12,01 \cdot 8 + 1,008 \cdot 4 + 16,00 \cdot 4) \text{ g/mol}}{18} \\ &= 11,67 \text{ g/mol} \\ Z &= \frac{2 \cdot 11 + 8 \cdot 6 + 4 \cdot 1 + 4 \cdot 8}{18} = 5,89 \\ \rho_e &= \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_e} = \frac{0,003272^2 \cdot \pi}{(1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}} = \frac{3,3644 \cdot 10^{-5}}{6,69 \cdot 10^{-35} \text{ m}^3} = 5,03 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3} \\ \rho_m &= \frac{\rho_e A}{N_A Z} = \frac{5,03 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3} \cdot 11,67 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,89} = 1,66 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 1,66 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

NaTP-ohutkalvojen tiheys on noin $1,66 \text{ g/cm}^3$, joka on lähellä kirjallisuusarvoa $1,91 \text{ g/cm}^3$ [26]. Tyypillisesti XRR-menetelmällä mitattuna ohutkalvon tiheys on pienempi kuin vastaavan rakenteen tiheys bulkkimuodossa. Tiheys pysyy melko samana riippumatta kasvatuslämpötilasta. Tiheys ei myöskään muuttunut kahden kuukauden huoneilmasäilytyksen jälkeen. KTP-ohutkalvojen tiheys oli noin $1,61 \text{ g/cm}^3$, joka myös vastaa kirjallisuusarvoa $1,82 \text{ g/cm}^3$ [26]. MgTP-ohutkalvojen tiheys on noin $1,43 \text{ g/cm}^3$ ja kirjallisuusarvo noin $1,71 \text{ g/cm}^3$ [42]. Arvot eivät täysin täsmää kirjallisuusarvoihin, mikä voi johtua kriittisen kulman epämääräisestä määrittämisestä ja ohutkalvon koostumuksesta. Tiheyksien eroavaisuuksien syitä on arvioitu, ja tiheyksiä on vertailtu LiTP- ja CaTP-ohutkalvojen tiheyksiin kappaleessa 10. Tiheydet pysyivät vakiona suuremmilla syklimäärillä, mutta alhaisemmilla syklimäärillä tiheys ei pysy vakiona, vaan laskee syklimäärän funktiona. Kuvasta 49 nähdään, kuinka NaTP-ohutkalvon tiheys laskee syklimäärän funktiona, kunnes se saavuttaa vakiotiheyden suuremmilla syklimäärillä. Sama ilmiö on havaittavissa myös KTP- ja MgTP-ohutkalvojen tiheyksillä.



Kuva 49. NaTP-ohutkalvon tiheys laskee syklimäärän funktiona, kunnes se saavuttaa vakiotiheyden, joka ei riipu paksuudesta.

Myös Na-3,5-PDC-, K-3,5-PDC- ja Mg-3,5-PDC-ohutkalvoja tutkittiin XRR-menetelmällä, mutta ohutkalvot olivat liian karheita, eikä paksuuksia voitu määrittää XRR-menetelmällä. Mg₂-3,5-PDC-ohutkalvon paksuudet pystyttiin määrittämään pienillä syklimäärillä kasvatetuista kalvoista. Alle 100 syklin ohutkalvoista saadut paksuudet eivät olleet tarkkoja, koska lineaarisuus ei ole hyvä, kuten kuvasta 50 nähdään.

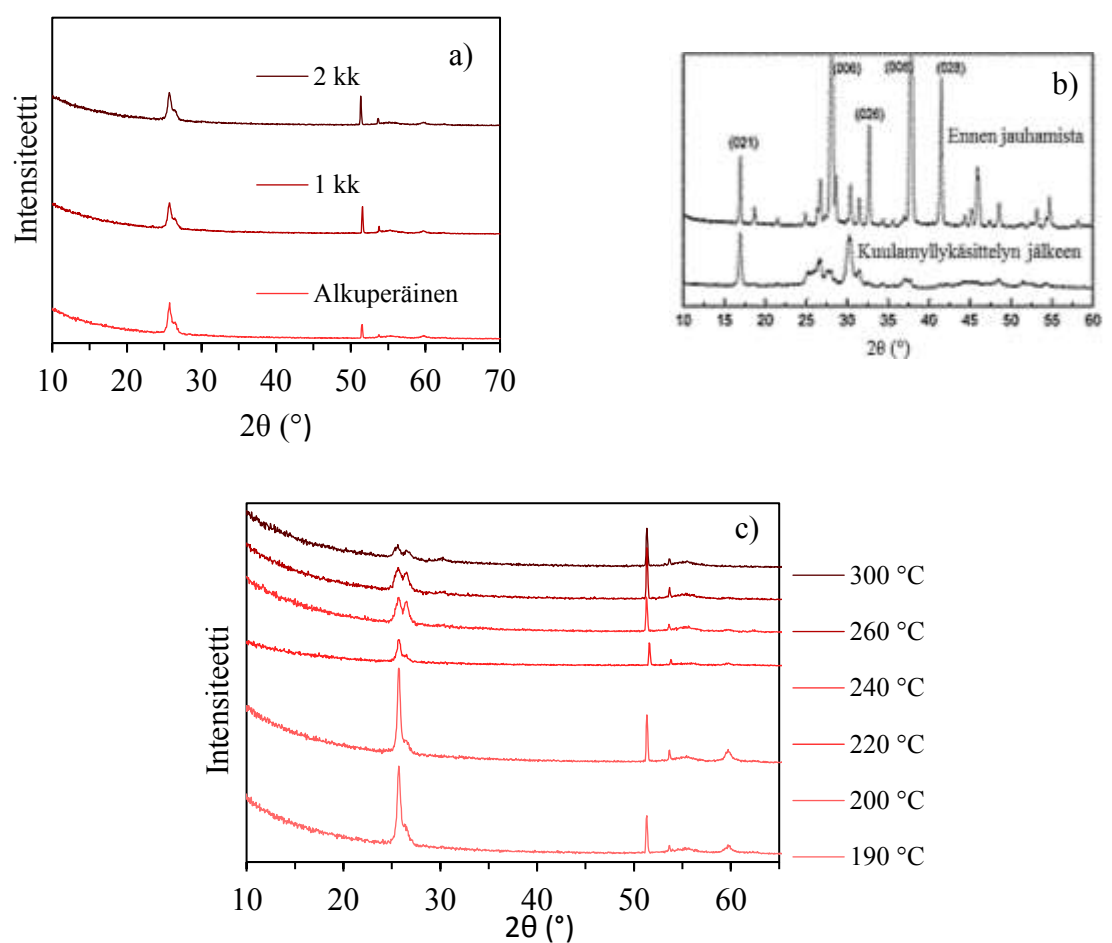


Kuva 50. Mg₂-3,5-PDC-ohutkalvon paksuuden riippuvaisuus syklimäärästä. Paksuudet pystyttiin määrittämään vain pienillä syklimäärillä XRR-menetelmällä.

Tiheydet saatiin määritettyä kriittisen kulman avulla. Na₂-3,5-PDC·(H₂O)₄:n teoreettinen tiheys on 1,64 g/cm³ [37] ja XRR-menetelmän avulla määritetty tiheys on noin 1,43 g/cm³. K-3,5-PDC-rakenteesta ei löydy bulkkimuodossa lähdettä. Jos oletetaan, että sillä on samanlainen rakenne kuin Na₂-3,5-PDC·(H₂O)₄:lla, niin voidaan määrittää ohutkalvo-näytteiden mahdolliset tiheydet kriittisen kulman avulla. K-3,5-PDC-ohutkalvon tiheys

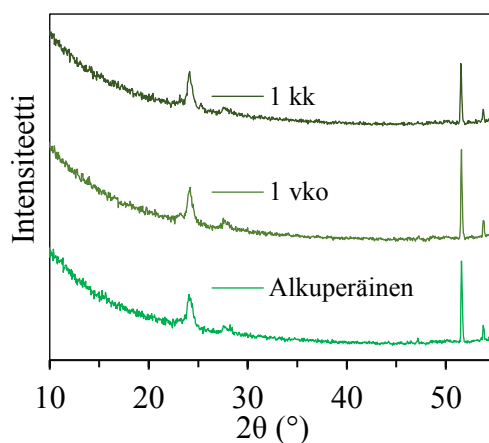
kriittisen kulman avulla olisi tällöin $1,18 \text{ g/cm}^3$. Teoreettista tiheyttä ei voida laskea koska ei tiedetä Z:n arvoa eikä yksikkökopin tilavuutta. Mg-3,5-PDC·(H₂O):n keskimääräinen tiheys kriittisen kulman avulla laskettuna on $1,40 \text{ g/cm}^3$ ja kirjallisuusarvo on $1,21 \text{ g/cm}^3$ [45]. Luultavasti vesimolekyylit eivät ole koordinoituneet ohutkalvon rakenteeseen, koska kirjallisuusarvoon verrattuna Mg-3,5-PDC-ohutkalvon tiheys on liian suuri.

NaTP- ja KTP-ohutkalvonäytteet olivat kiteisiä kaikilla valituilla kasvatusparametreilla riippumatta kasvatuslämpötilasta tai syklimäärästä. Myös lasille kasvatetut ohutkalvot olivat kiteisiä. Kuvassa 51 on NaTP-ohutkalvojen GIXRD-kuvaajat.

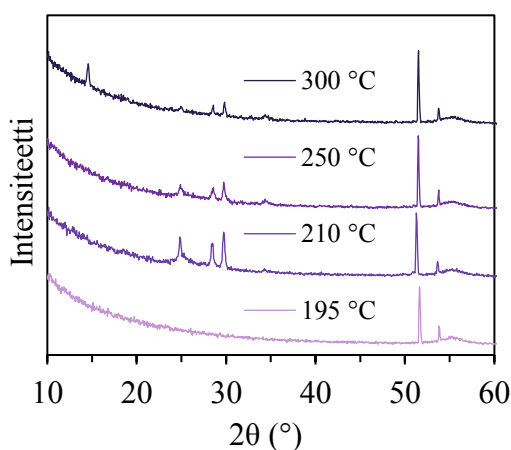


Kuva 51. a) NaTP-ohutkalvon kiteisyys ei muutu 30 % suhteellisessa ilmankosteudessa säilytettynä 2 kuukauden aikajakson aikana. b) Referenssinä on Na₂C₈H₄O₄:n XRD-kuvaaja, jossa ylhäällä on alkuperäinen dinatriumtereftalaatti ja alhaalla kuulamylyssä jauhettu Na₂C₈H₄O₄/KB-komposiitti [101]. 2θ -arvon 27 kohdalla on intensiteettihiippu sekä ohutkalvonäytteen että referenssin kuvaajassa. c) NaTP-ohutkalvonäytteet kasvavat kiteisinä kaikissa valituissa kasvatuslämpötiloissa välillä 190–300 °C.

Noin 2θ -arvon 27 kohdalla oleva intensiteettihiippu on nähtävissä sekä kirjallisuuden $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$:n XRD-kuvaajassa että NaTP-ohutkalvonäytteiden kuvaajissa. GIXRD-diffraktogrammeissa 50 ja 60 asteen välillä havaittavat huiput aiheutuvat piisubstraatin heijastuksista. Kuvassa 52 on KTP-ohutkalvonäytteen GIXRD-kuvaaja ja kuvassa 53 on MgTP-ohutkalvonäytteiden GIXRD-kuvaajat.

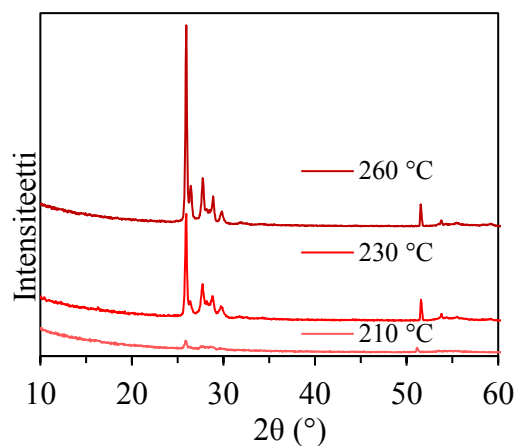


Kuva 52. KTP-ohutkalvonäytteen kiteisyys ei muutu 30 % suhteellisessa ilmankosteudessa säilytettynä 1 kuukauden aikajakson aikana.

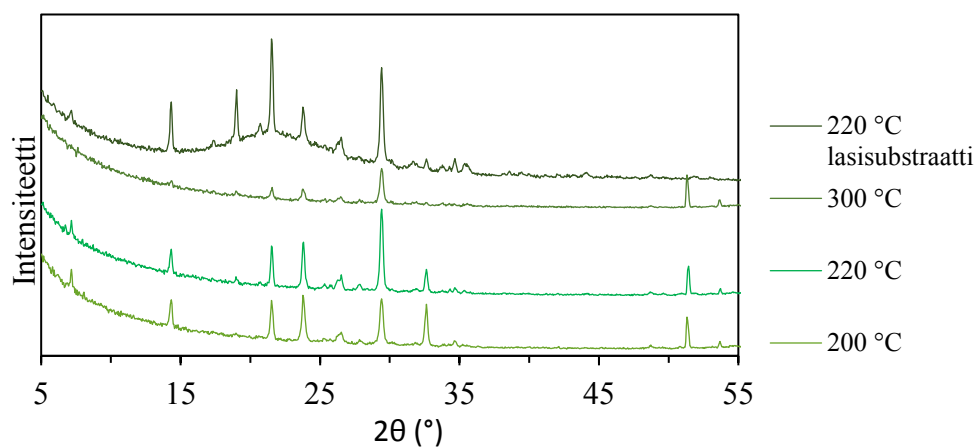


Kuva 53. MgTP-ohutkalvo kasvaa kiteisenä valitulla lämpötilavälillä 210- 300 °C. 195 °C lämpötilassa ei kasva kiteistä ohutkalvoa.

Myös Na-3,5-PDC- ja K-3,5-PDC-ohutkalvot olivat kiteisiä kaikilla valituilla kasvatusparametreilla ja ohutkalvo kasvoi kiteisenä lasisubstraatille. Kuvasta 54 nähdään Na-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden kiteisyys GIXRD-kuvaajasta ja kuvassa 55 on K-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden GIXRD-kuvaajat.

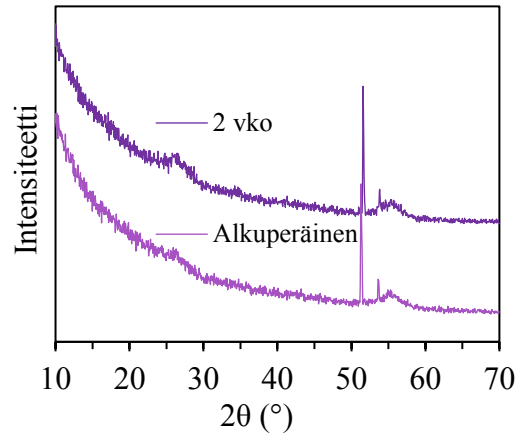


Kuva 54. Na-3,5-PDC-ohutkalvo kasvaa kiteisenä kaikissa valituissa kasvatuslämpötiloissa.



Kuva 55. K-3,5-PDC-ohutkalvo kasvaa kiteisenä piille ja lasisubstraatille lämpötilavälillä 200–300 °C. 2θ -arvon 14° kohdalla oleva intensiteettihiippu häviää 300 °C lämpötilassa kasvatetulla näytteellä.

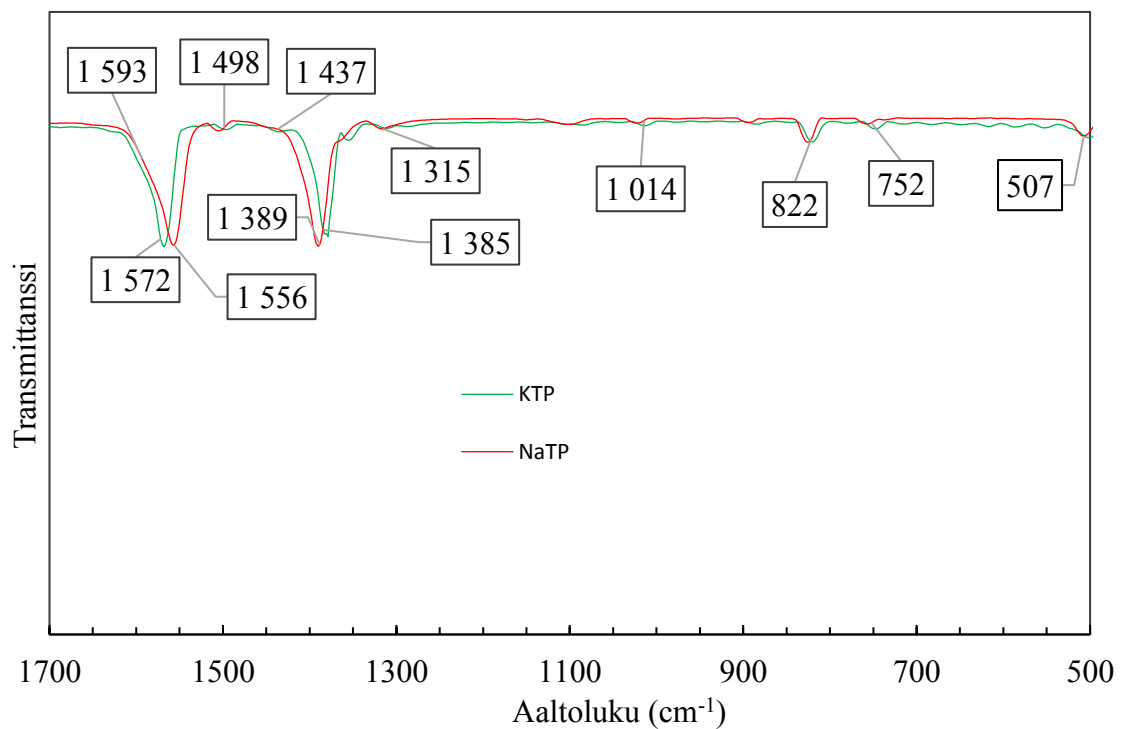
Mg₂-3,5-PDC-ohutkalvonäytteet olivat amorfisia (Kuva 56) kaikissa kasvatuslämpötiloissa ja kaikilla valituilla parametreilla. Mg-3,5-PDC-ohutkalvon rakenne kiteytyy kosteuskäsittelyssä, jonka tulokset ovat kappaleessa 9.3.



Kuva 56. $\text{Mg}_2\text{-3,5-PDC}$ -ohutkalvo on amorfinen kasvatuksen jälkeen. Pieni kumpu 2θ -arvon 27° kohdalla kasvaa 2 viikon aikajakson aikana.

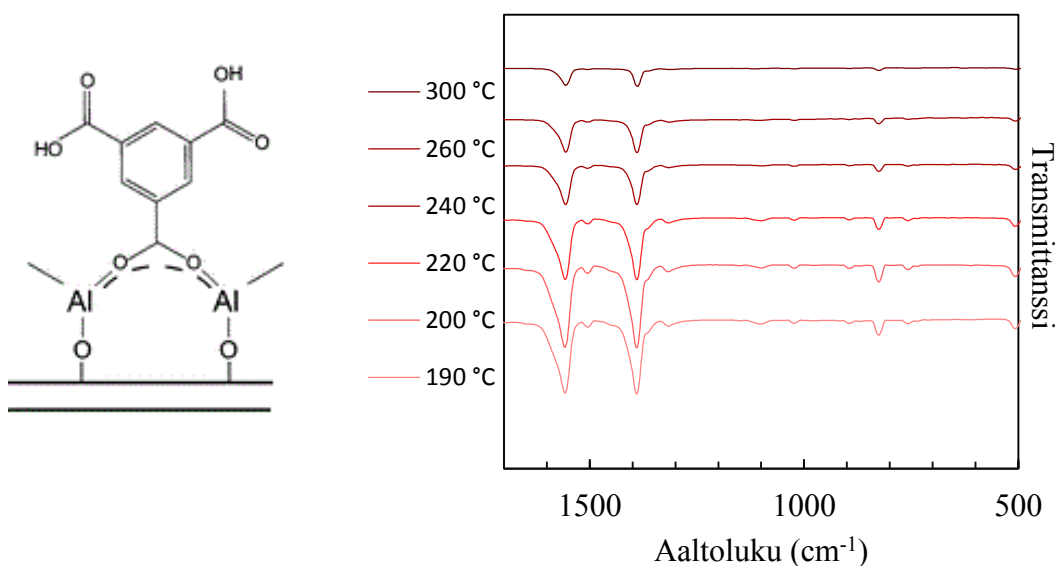
9.2 Ohutkalvojen koostumuksen määrittäminen

FTIR-menetelmällä tutkittiin ohutkalvojen koostumusta. Sillä pystyttiin määrittelemään, ovatko lähtöaineet reagoineet keskenään. Kuvassa 57 on NaTP- ja KTP-ohutkalvonäytteiden FTIR-spektrit samassa kuvassa.



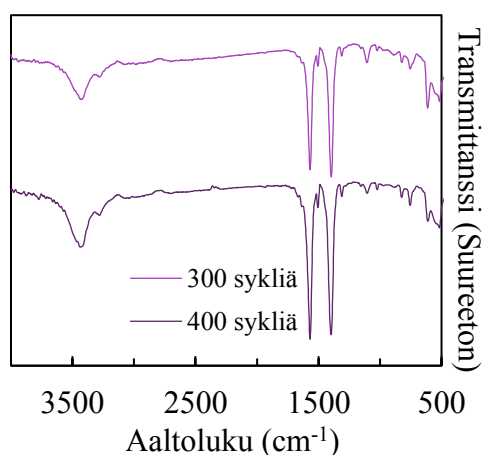
Kuva 57. NaTP-ohutkalvonäytteen symmetrisen ja epäsymmetrisen karboksylaatin venymisvärähtelyiden erotus on pienempi kuin KTP-ohutkalvonäytteellä.

Alkuperäisiin vapaisiin karboksyylihapporyhmiin viittaavia värähdyksiä ei näy noin 1700 cm^{-1} kohdalla. Karboksyylistä aiheutuvia värähdyksiä olisivat myös venymisvärähtelystä johtuva 3424 cm^{-1} , tasossa taipumisesta johtuva 1423 cm^{-1} , ja venymisestä johtuva 1248 cm^{-1} , sekä tasosta poispäin taipumisesta johtuva 907 cm^{-1} värähdys [68]. Nämä värähtelyt häviävät metallikompleksin kanssa, mikä viittaa siihen, että karboksylaattiryhmät ovat kokonaan koordinoituneet metalli-ioneihin ja ne ovat täysin deprotonoituneena. Koordinoitumiseen viittaa lisäksi vahva absorptiovyö johtuen uusien karboksylaattiryhmien värähdystiloista. Karboksylaatin asymmetrinen ja symmetrinen venymisvärähtely näkyvät alueilla $1650\text{--}1540$ ja $1440\text{--}1335\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ja $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) [70]. Värähdyksien erotusten perusteella voidaan päätellä metallikompleksin sitoutumistapa: erotuksen suuruus välillä $\Delta = 50\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ viittaa kaksihampaiseen kompleksiin; erotus $\Delta > 200\text{ cm}^{-1}$ viittaa yksihampaiseen kompleksiin ja erotus välillä $\Delta = 130\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ viittaa silloittuneeseen kompleksitilaan [105]. NaTP-ohutkalvonäytteen karboksylaattiryhmistä johtuvien absorptiohuippujen erotus on $1556 - 1389 = 167\text{ cm}^{-1}$ ja KTP-ohutkalvonäytteellä $1572 - 1385 = 187\text{ cm}^{-1}$. NaTP- ja KTP-ohutkalvoissa karboksylaatin ja metallisen yhdisteen koordinoituminen on silloittunut. Karboksylaatin värähdykset voivat olla melko terävät, mutta ne voivat leventyä päälle tulevien bentseenirenkaiden venymistilojen takia. Nämä bentseenirenkaan venymistilat näkyvät yleensä $1615\text{--}1590$ ja $1515\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ aaltoluvuilla [106], koska bentseenirenkaalla on ominaispiikit 1600 , 1580 , 1490 , 1440 cm^{-1} kohdilla [107]. Leveä absorptiovyö $\nu(\text{OH})$ alueella $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ johtuisi vetysidoksin sitoutuneen vesimolekyylin venymisvärähtelystä. Tällä alueella ei näy värähdyksiä, joten NaTP- ja KTP-ohutkalvossa ei ole koordinoitunutta vettä, eikä OH- tai NH-sidoksia [103]. Kuvasta 58 nähdään, että FTIR-spektrien värähdysten intensiteetit laskevat, kun ohutkalvonäyte on kasvatettu korkeammassa lämpötilassa.



Kuva 58. Vasemmalla on metallikompleksin silloittuminen [27]. NaTP-ohutkalvon rakenteessa on silloittunut metallikompleksi kasvatuslämpötiloissa 190–300 °C. Värehdysten intensiteetti laskee korkeammissa kasvatuslämpötiloissa, koska ohutkalvon paksuus on pienempi.

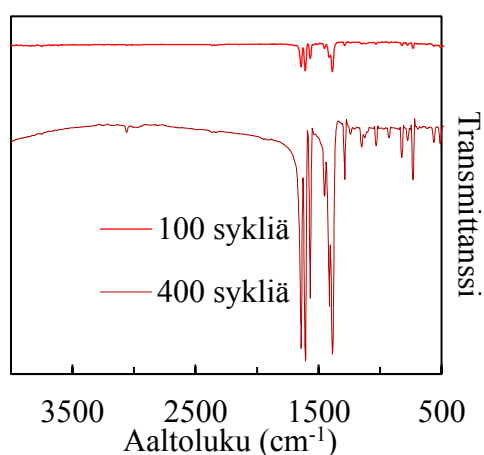
MgTP-ohutkalvon rakenteeseen koordinoituu vettä, mikä nähdään FTIR-spektrissä noin aaltoluvun 3400 cm⁻¹ kohdalla olevana värähdyksenä (Kuva 59). Karboksylaatin venymisvärähtelyjen erotuksen ($\Delta \approx 195$ cm⁻¹) mukaan rakenteessa on silloittunut metallikompleksi.



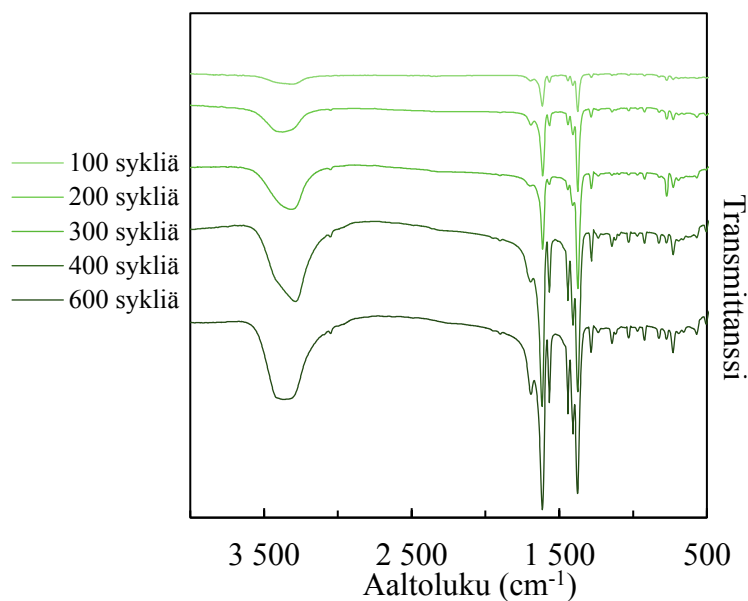
Kuva 59. Terävä absorptiohuippu 3400 cm⁻¹ kohdalla viittaa MgTP-ohutkalvojen rakenteeseen koordinoituneeseen veteen.

Kuvissa 60 ja 61 on Na-3,5-PDC- ja K-3,5-PDC-ohutkalvojen FTIR-spektrit. Kummankaan ohutkalvonäytteiden mittaustuloksissa ei näkynyt vapaata $\nu(\text{C}=\text{O})$ COOH-

venytysvärähdyistä 1700 cm^{-1} kohdalla, joka johtuisi vapaasta 3,5-pyridiinidikarboxylaattiligandista. Ominainen $\nu(\text{C}=\text{O})$ piikki nähdään noin 1380 cm^{-1} kohdalla. Tämä viittaa, että karboxylaattiryhmien happi on sitoutuneena metallikationiin. Venytysvärähdykset johtuen $\text{C}=\text{N}$ -sidoksesta pyridiinirenkaassa ovat ohutkalvon spektrissä $1568\text{--}1606\text{ cm}^{-1}$ välillä, eli pyridiini on metallikationiin koordinoituneena [108]. Symmetrisestä ja antisymmetrisestä $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -venytystilasta johtuvat värähdykset koordinoituneiden 3,5-PDC anionien takia ovat noin 1380 cm^{-1} ja 1568 cm^{-1} kohdilla [109]. Karboxylaattivärähdyksen erotukset ovat Na-3,5-PDC:lla $\Delta = 220\text{ cm}^{-1}$, K-3,5-PDC:lla $\Delta = 230\text{ cm}^{-1}$ ja Mg-3,5-PDC:lla $\Delta = 230\text{ cm}^{-1}$.

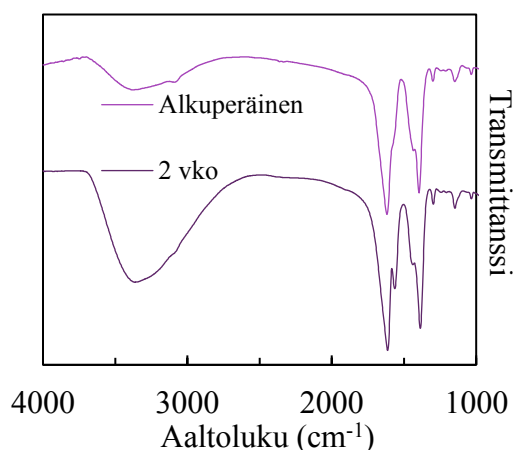


Kuva 60. Aaltoluvun $2000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ alueella ei näy värähdyksiä, jotka kertoisivat absorboituneesta vedestä, reagoimattomista karboxyylihapporyhmistä ja hiilivetyepäpuhtauksista. Na-3,5-PDC-ohutkalvon rakenteessa ei ole vettä koordinoituneena.



Kuva 61. Aaltoluvun 3400 cm^{-1} kohdalla on värähdys, joten K-3,5-PDC-ohutkalvon rakenteeseen koordinoituu vettä heti kasvatusten jälkeen huoneilmasta, jonka suhteellinen ilmankosteus on 30 %.

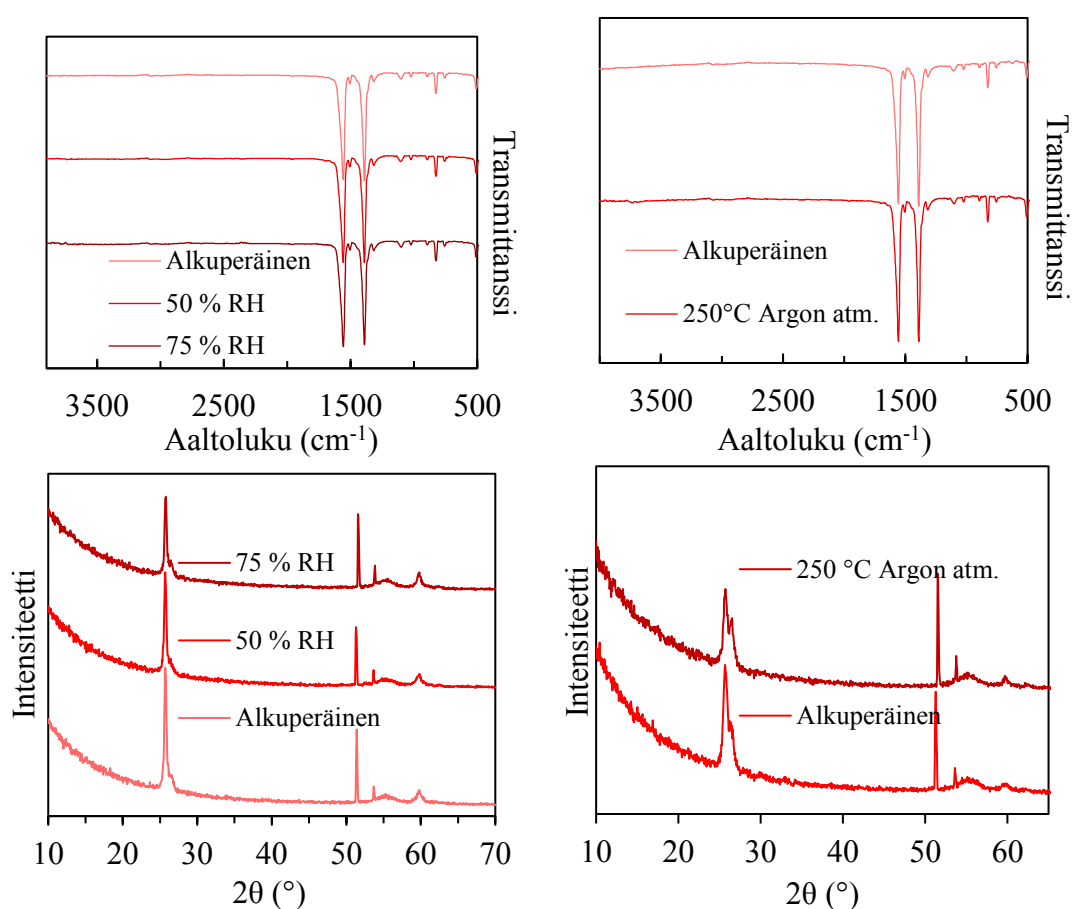
Na-3,5-PDC-ohutkalvorakenteessa ei ole vettä koordinoituneena. K-3,5-PDC:n rakenteessa on vettä koordinoituneena, koska 3400 cm^{-1} kohdalla näkyy iso absorptiohuippu, joka viittaa koordinoituneiden vesimolekyylien $\nu(\text{OH})$ -värähdyksiin. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden FTIR-spektreissä (Kuva 62) karboksylaatin venymisvärähtelyt ovat leveitä, mikä viittaa amorfiseen ohutkalvorakenteeseen, koska COO^- -ryhmän ympäristö vaihtelee rakenteessa [104].



Kuva 62. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen rakenteeseen koordinoituu vettä heti kasvatusten jälkeen. Noin 3300 cm^{-1} aaltoluvun kohdalla oleva leveä värähdys kasvaa huoneilmassa säilytyksen jälkeen, joten ohutkalvonäyte absorboi lisää vettä rakenteeseen 2 viikon aikajakson aikana 30 % suhteellisessa ilmankosteudessa säilytettynä.

9.3 Ohutkalvojen stabiilisuus kosteus- ja lämpökäsittelyissä

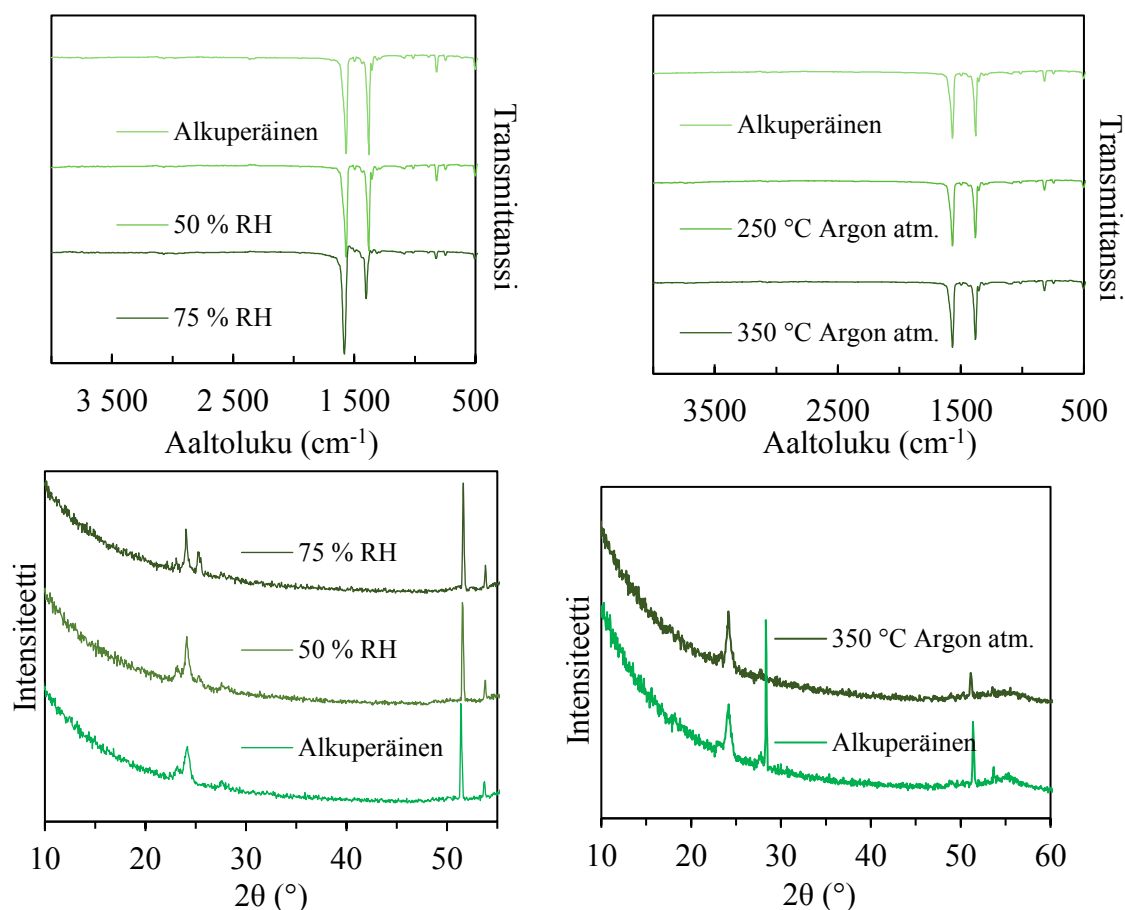
Kosteus- ja lämpökäsittelyiden vaikutusta ohutkalvonäytteiden kiteisyyteen tutkittiin GIXRD-menetelmällä. NaTP- ja KTP-ohutkalvonäytteet tuhoutuivat kokonaan kosteuskäsittelyssä, jonka suhteellinen ilmankosteus oli 97 % (RH, Relative Humidity). Suuren ilmankosteuden takia ohutkalvorakenteen orgaaninen osa on liennut. Liukenemista voisi estää suojaamalla ohutkalvot esimerkiksi Al_2O_3 -suojakerroksella [13]. NaTP-, KTP- ja MgTP-ohutkalvonäytteiden stabiilisuus kosteus- ja lämpökäsittelyssä ovat esitettyinä kuvissa 63, 64 ja 65 sekä taulukoissa 5, 6 ja 7.



Kuva 63. Kosteus- ja lämpökäsittely eivät vaikuta NaTP-ohutkalvon koostumukseen tai kiteisyyteen. RH-lyhenne viittaa ilman suhteelliseen kosteuteen (Relative Humidity).

Taulukko 5. NaTP-ohutkalvon kriittisen kulman ja paksuuden muutos kosteus- ja lämpökäsittelyssä. Muutokset voidaan laskea laitteen virherajoihin huomioiden erilliset mittaukset.

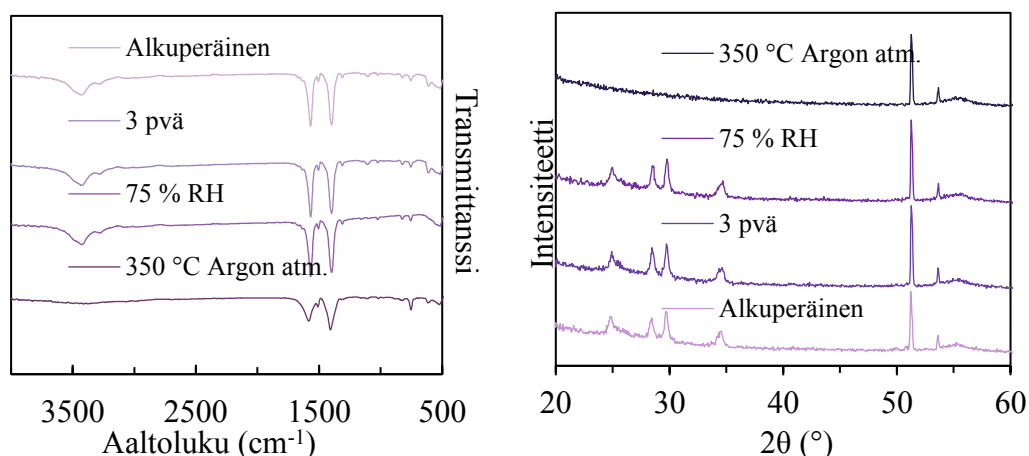
	Kriittinen kulma (°)	Paksuus (nm)
Alkuperäinen	0,1875	118,98
RH 50 %	0,1872	120,21
RH 75 %	0,1824	123,45
Alkuperäinen	0,1875	80,74
250 °C Argon atm.	0,1825	83,52



Kuva 64. KTP-ohutkalvonäytteen koostumus ja kiteisyys muuttuu 75 % suhteellisen il-
mankosteuden kosteuskäsittelyssä, vaikka vesi ei koordinoitu rakenteeseen FTIR-
spektrin perusteella. Lämpökäsittely ei vaikuta KTP-ohutkalvon kiteisyyteen tai koostu-
mukseen. Lämpökäsittelyyn valitun KTP-ohutkalvonäytteen alkuperäisessä GIXRD-
kuvaajassa näkyvä terävä ylimääräinen piikki on virheellinen.

Taulukko 6. KTP-ohutkalvonäytteen paksuutta ei pystytty määrittämään kosteuskäsitte-
lyn jälkeen ohutkalvon karheuden takia. Ohutkalvon tiheys kasvaa kosteuskäsittelyssä,
mikä yleensä viittaa absorboituneeseen veteen, mutta FTIR-spektrissä ei näy absorboitu-
nutta vettä. Korkea suhteellinen ilmankosteus on saattanut liuottaa orgaanista ainesta
pois, jolloin tiheys kasvaa. Lämpökäsittely ei vaikuta merkittävästi ohutkalvon tiheyteen
tai paksuuteen.

	Kriittinen kulma (°)	Paksuus (nm)
Alkuperäinen	0,1775	146,94
RH 50 %	0,1724	142,67
RH 75 %	0,1974	
Alkuperäinen	0,1825	85,73
350 °C Argon atm.	0,1775	94,87

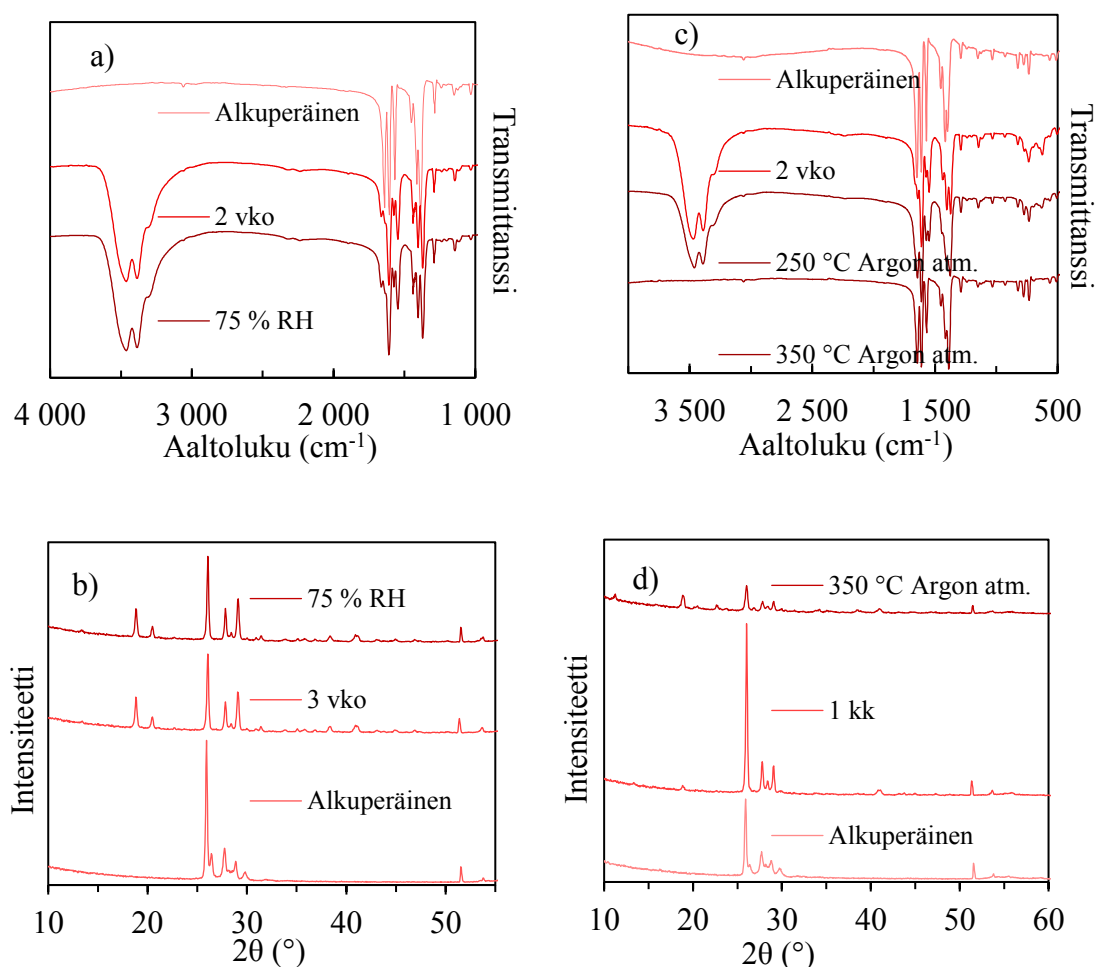


Kuva 65. MgTP-ohutkalvon koostumus tai kiteisyys ei muutu kosteuskäsittelyssä. 350 °C lämpökäsittelyssä koordinoitunut vesi lähtee rakenteesta FTIR-spektrin mukaan ja ohutkalvo muuttuu amorfiseksi GIXRD-datan mukaan.

Taulukko 7. MgTP-ohutkalvon tiheys ei muutu merkittävästi kosteuskäsittelyssä, mutta tiheys ja paksuus laskevat lämpökäsittelyssä, mikä viittaa koordinoituneen veden poistumiseen ohutkalvosta.

	Kriittinen kulma (°)	Paksuus (nm)
Alkuperäinen	0,1774	124,32
3 pvä	0,1725	123,10
RH 75 %	0,1726	123,61
350 °C Argon atm.	0,1673	115,67

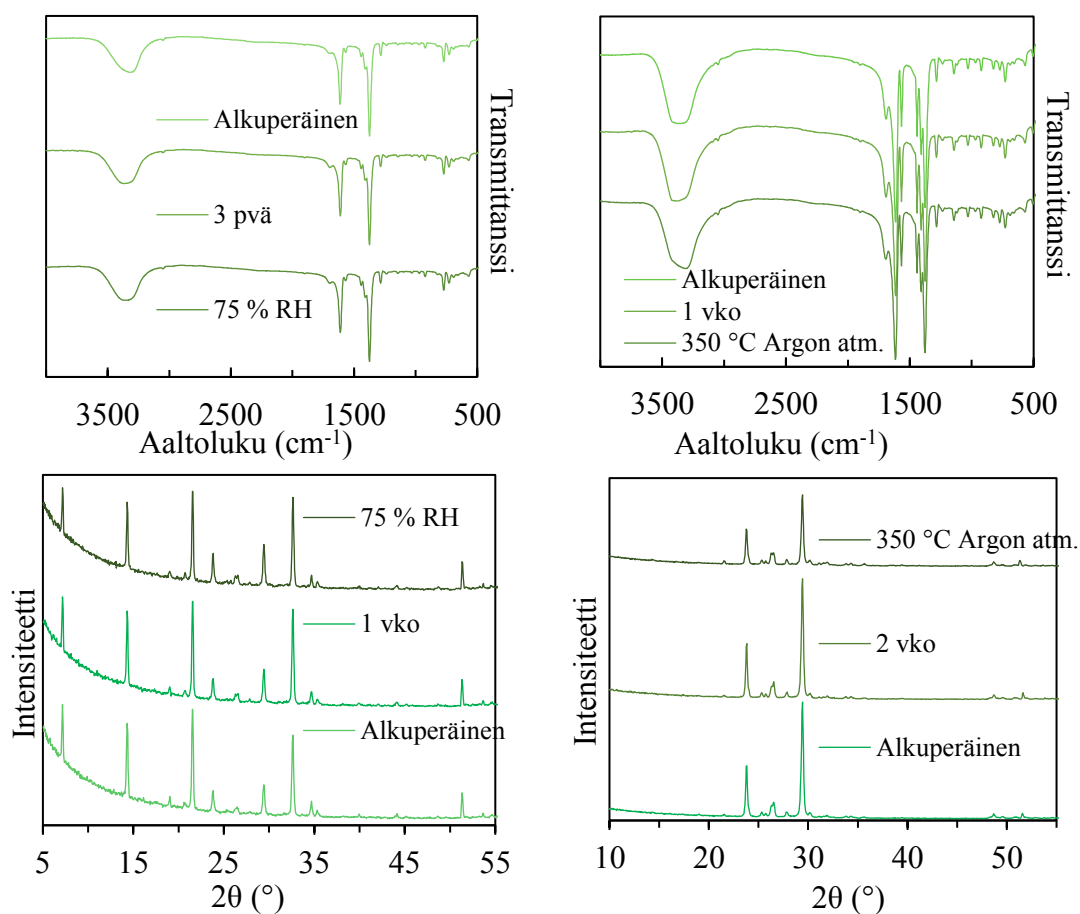
Koordinoitunut vesi mahdollistaa kiteisen MgTP-ohutkalvon syntymisen. Lämpökäsittelyn takia menetetty koordinoitunut vesi muuttaa kiteisen ohutkalvorakenteen amorfiseksi. Na-3,5-PDC, K-3,5-PDC ja Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden koostumuksen ja kiteisyyden muutokset ovat kuvissa 66, 67 ja 68 sekä taulukoissa 8, 9 ja 10. Koordinaatiosidokset 3,5-PDC-ligandin ja metallikeskuksen välillä voidaan helposti korvata vesimolekyylillä [37], mikä nähdään kuvaajista.



Kuva 66. a) Na-3,5-PDC-ohutkalvon rakenteessa ei ole koordinoitunutta vettä kasvatus-
 ten jälkeen, mutta se absorboi huoneilmassa (noin RH = 30 %) vettä rakenteeseensa 2
 viikon aikajakson aikana, aaltoluvun 3400 cm⁻¹ kohdalla olevan uuden värähdyksen pe-
 rusteella. Kosteuskäsittely ei lisää koordinoituvan veden määrää. b) Veden
 koordinoitumisen takia ohutkalvon rakenteen kiteisyys muuttuu. Vesi koordinoituu tyh-
 jille, vapaille ligandipaikoille, koska alkuperäisen näytteen piikit säilyttävät paikkansa.
 Ohutkalvonäyte on kasvatettu 260 °C kasvatuslämpötilassa. c) Na-3,5-PDC-ohutkalvon
 rakenteeseen koordinoitunut vesi poistuu 350 °C lämpökäsittelyssä. d) Kiteisyys vähenee
 veden poistuessa, mutta sama kiderakenne säilyy. Ohutkalvonäyte on kasvatettu 230 °C
 kasvatuslämpötilassa. b) ja d) Na-3,5-PDC-ohutkalvo kasvaa kiteisempänä korkeam-
 massa 260 °C lämpötilassa kuin 230 °C:ssa.

Taulukko 8. Na-3,5-PDC-ohutkalvon tiheys laskee kosteus- ja lämpökäsittelyssä, joten on vaikea päätellä, miten veden koordinoituminen vaikuttaa tiheyteen.

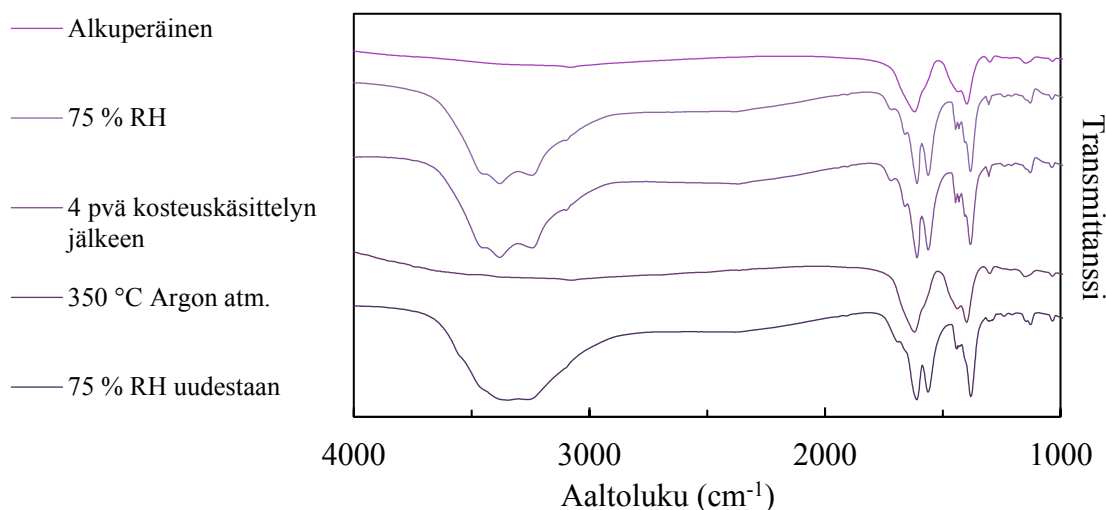
	Kriittinen kulma (°)
Alkuperäinen	0,1773
3 vko	0,1675
RH 75 %	0,1676
Alkuperäinen	0,1521
1 kk	0,1624
350 °C Argon atm.	0,1419



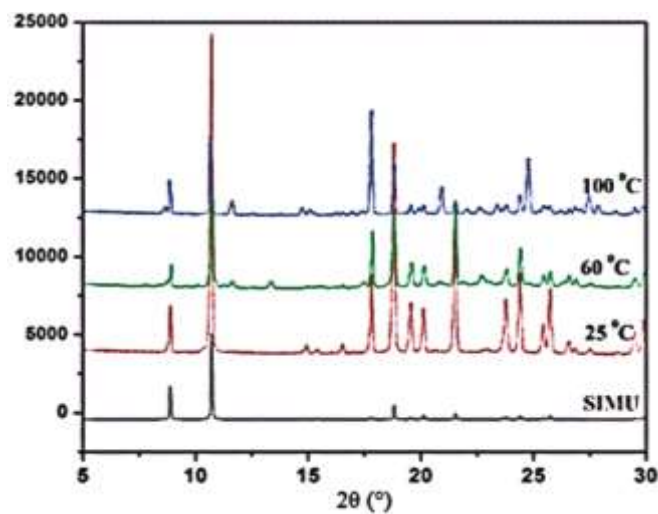
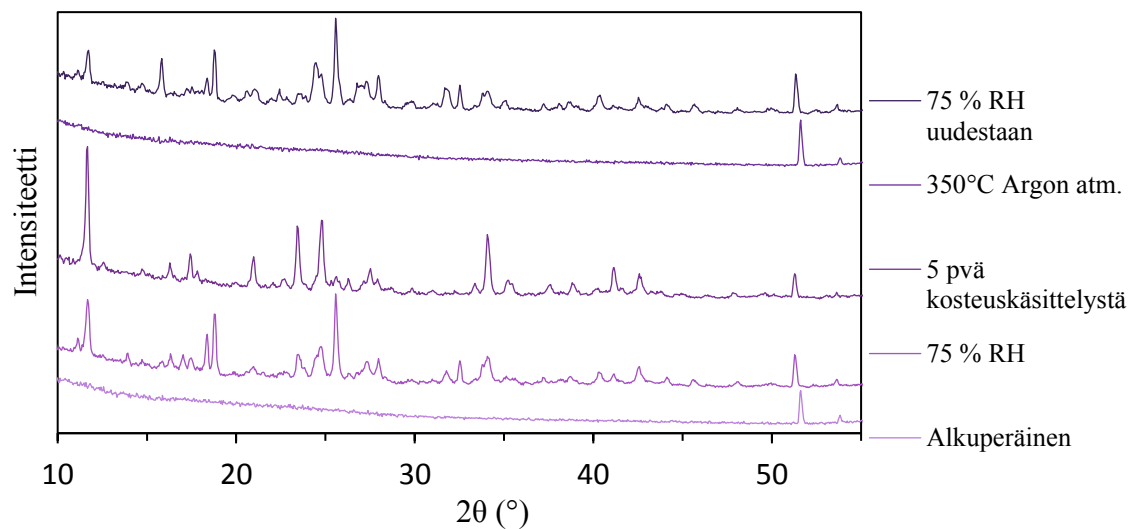
Kuva 67. K-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden kiteisyys ja koostumus eivät muutu kosteus-, eikä lämpökäsittelyssä, joten K-3,5-PDC-ohutkalvo on stabiili. Kosteuskäsittelyssä ohutkalvo oli kasvatettu 300 ALD/MLD-syklillä ja lämpökäsittelyssä 600 syklillä. Ohuempi ohutkalvo on kiteisempi kuin paksumpi.

Taulukko 9. K-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden tiheys laskee sekä kosteus-, että lämpökäsittelyssä hieman.

	Kriittinen kulma (°)
Alkuperäinen	0,1619
1 vko	0,1528
RH 75 %	0,1425
Alkuperäinen	0,1675
2 vko	0,1523
350 °C Argon atm.	0,1369



Kuva 68. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteessä ei ole koordinoitunutta vettä kasvatuksen jälkeen ja karboksylaatin symmetrinen ja asymmetrinen absorptiohuippu ovat leveitä. Kosteuskäsittelyn jälkeen aaltoluvun 3400 cm⁻¹ kohdalla on uusi värähdys johtuen koordinoituneesta vedestä ja karboksylaattivärähdykset muuttuvat teräviksi, mikä viittaa järjestäytyneeseen rakenteeseen. Koordinoitunut vesi ei irtoa rakenteesta ainakaan 4 päivän tarkastelujakson aikana, jolloin näytettä säilytettiin noin 30 % suhteellisessa ilmakeuhudessa. Lämpökäsittelyssä rakenteesta irtoaa koordinoitunut vesi, joka absorboituu takaisin rakenteeseen uudessa kosteuskäsittelyssä. Prosessi on reversiibeli.



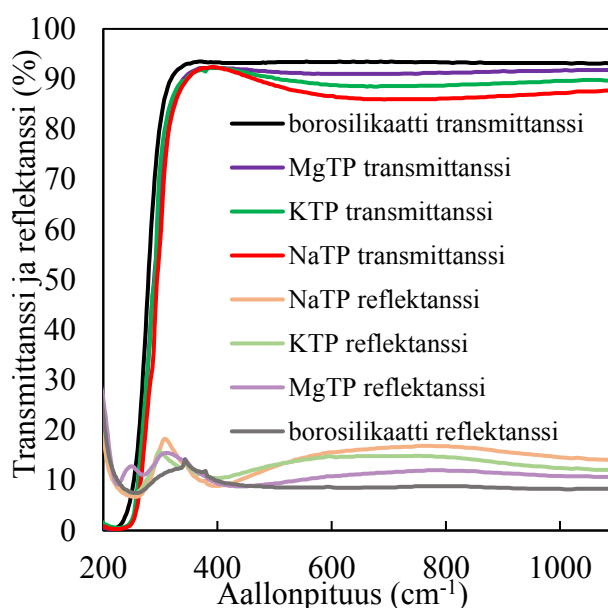
Kuva 69. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäyte on amorfinen kasvatuksen jälkeen, mutta kiteytyy 75 % suhteellisen ilmankosteuden kosteuskäsittelyssä. Lämpökäsittelyssä ohutkalvonäyte menettää koordinoituneen veden ja muuttuu takaisin amorfiseksi. Prosessi on reversiibeli ja voidaan toistaa, jolloin uuden kosteuskäsittelyn jälkeen sama näyte on uudelleen kiteinen. Alhaalla on referenssinä bulkkimuodossa olevan Mg-3,5-PDC:n XRD-kuvaajat. Intensiteettihiiput 2θ -arvoilla 9° ja 11° näkyvät myös ohutkalvon GIXRD-kuvaajassa. Samoin kohdissa 23° ja 24° olevat huiput ovat samat referenssissä ja ohutkalvonäytteen GIXRD-kuvaajassa. Muokattu lähteestä [45].

Taulukko 10. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen tiheys laskee kosteuskäsittelyssä, kevyen veden koordinoitumisen takia ja huokoisen MOF-rakenteen syntymisen takia. Lämpökäsittelyn seurauksena tiheys hieman kasvaa koordinoituneen veden poistumisen takia. Uudessa kosteuskäsittelyssä tiheys taas laskee.

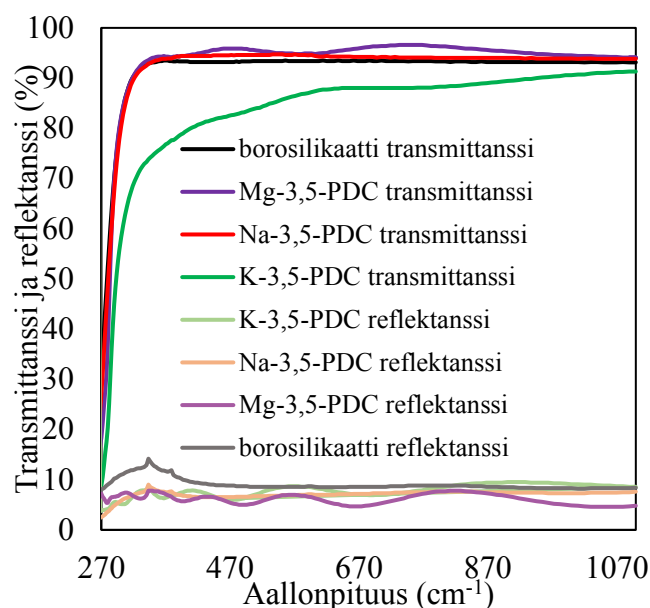
	Kriittinen kulma (°)
Alkuperäinen	0,1673
RH 75 %	0,1422
5 pvä kosteuskäsittelyn jälkeen	0,1329
350 °C Argon atm.	0,1381
RH 75 % uudestaan	0,1368

9.4 Ohutkalvonäytteiden valon läpäisykyky ja heijastavuus

Uv-vis-spektroskopialla tutkittiin lasille kasvatettujen ohutkalvonäytteiden valonläpäisyyä ja valon heijastamisominaisuuksia. Kuvissa 70 ja 71 on ohutkalvonäytteiden transmittanssi ja reflektanssi.



Kuva 70. NaTP-ohutkalvoilla on pienempi transmittanssi ja suurempi reflektanssi kuin KTP- ja MgTP-ohutkalvoilla. Kaikki ohutkalvonäytteet olivat läpinäkyviä. NaTP-ohutkalvo heijastaa valoa enemmän kuin muut näytteet.



Kuva 71. Na-3,5-PDC ja Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteiden transmittanssi ja reflektanssi ovat lähellä puhtaan borosilikaatin arvoja. K-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen transmittanssi on pienempi kuin borosilikaatin, joten se ei läpäise valoa yhtä hyvin kuin muut ohutkalvonäytteet.

NaTP-ohutkalvonäytteellä on alhaisin transmittanssi tereftalaattiin perustuvista ohutkalvoista, mikä voi johtua pienestä ionikoosta. K-3,5-PDC:lla on alhaisin transmittanssi pyridiinidikarboksylaattiin perustuvista ohutkalvoista. Sillä on kiteisin rakenne, mikä voi aiheuttaa sameamman kalvon, joka ei läpäise valoa yhtä hyvin kuin amorfainen Mg-3,5-PDC ja vähemmän kiteinen Na-3,5-PDC-ohutkalvo.

10 Tulosten vertailu ja johtopäätökset

Ohutkalvojen kasvunopeudet riippuvat monista tekijöistä, kuten valitusta kasvatuslämpötilasta, reaktorin paineesta, ja muista eroavaisuuksista reaktoreissa ja kasvatusprosesseissa. Tästä johtuen eri ohutkalvojen kasvunopeuksien vertailemisessa täytyy huomioida mahdolliset eroavaisuudet kasvatusprosesseissa. Kasvunopeudet ovat kuitenkin suuntaa-antavia ja antavat tietoa ALD/MLD-prosessista. Taulukossa 11 on tereftalaattiin perustuvien alkali- ja maa-alkalimetallisten MOF-ohutkalvojen kasvunopeudet.

Taulukko 11. LiTP- [11], NaTP-, KTP-, MgTP- ja CaTP-ohutkalvojen [81] kasvunopeudet ALD/MLD-reaktorilla.

	Kasvunopeus (Å/sykli)
LiTP	3,00
NaTP	2,75
KTP	2,54
MgTP	3,23
CaTP	3,50

XRR-datasta laskettujen kasvunopeuksien mukaan LiTP-ohutkalvolla on suurin kasvunopeus alkalimetalleista ja trendi näyttää kulkevan jaksollisessa järjestelmässä ykkösryhmässä alhaalta ylöspäin. Mitä pienempi alkalimetalli on, sitä suurempi on ohutkalvon kasvunopeus. Kaliumioni on suurempi kuin litium- ja natriumioni, joten voisi kuvitella sen kasvavan nopeammin, mutta silti sillä on pienin kasvunopeus. Litium- ja natriumioni ovat pieniä ja siksi myös kovia kationeja. Kaliumilla on isompi ionisäde ja se on painavampi kuin litium ja natrium, lisäksi kaliumkationilla on alhainen varaus, eli sillä on pehmeä luonne [5]. Kasvunopeuksien trendin pystyy selittämään siis kovan litiumionin suuremmalla reaktiivisuudella.

Alkalimetalleihin perustuvissa thd-lähtöaineissa on vain yksi thd-ligandi molekyylissä, kun taas maa-alkaliryhmän thd-lähtöaineet ovat divalenttisiä, kuten $\text{Mg}(\text{thd})_2$. Kasvunopeuden pitäisi olla pienempi, jos lähtöaine on divalenttinen, koska steerinen este on suurempi. Kasvunopeuden pitäisi siis kasvaa, kun ligandien pinta-ala pienenee [104]. Näin ei kuitenkaan ole tereftalaattihapon kanssa olevissa kasvatuksissa. MgTP:lla ja CaTP:lla on suuremmat kasvunopeudet kuin alkalimetalleihin perustuvilla tereftalaattirakenteilla. Suuremmat metallikationit hyväksyvät helpommin aromaattisen koordinoitumisen, koska niillä on pehmeämpi luonne, alhaisempi varaustiheys ja suurempi koordinaatioluku, joten ne täydentävät koordinaatiokehää π -vuorovaikutuksilla [5]. Kalsiumionilla on suurempi ionikoko ja se hyväksyy aromaattisen koordinoitumisen helpommin kuin magnesiumioni, jolloin sen kasvunopeus on hieman suurempi.

Ohutkalvojen tiheydet määritettiin XRR-menetelmällä saadusta kriittisestä kulmasta. Tiheyden arvoihin vaikuttaa mittauksien väliset epätarkkuudet. Tiheydet ovat tyypillisesti pienempiä ohutkalvomuodosta määritettynä kuin bulkkimuodossa. Veden absorboituminen ohutkalvon rakenteeseen saattaa muuttaa tiheyttä, joten XRR-

mittaukset olisi syytä tehdä aina heti ALD/MLD-kasvatusten jälkeen. Kokeellisessa osuudessa pyrittiin tekemään mittaukset heti kasvatusten jälkeen. Joissain tapauksissa näytteitä säilytettiin eksikaattorissa yön yli ennen XRR-mittauksia. Taulukossa 12 on Li_2TP -, Na_2TP -, K_2TP -, MgTP - ja CaTP -ohutkalvojen tiheydet.

Taulukko 12. Li_2TP - [11], Na_2TP - [26], K_2TP - [26], MgTP - [42] ja CaTP -ohutkalvojen [81] tiheydet ovat laskettuna XRR-menetelmällä saadusta kriittisestä kulmasta. Vertailuna ovat kirjallisuudesta löydettyjen bulkkimuodossa olevien vastaavien rakenteiden tiheydet.

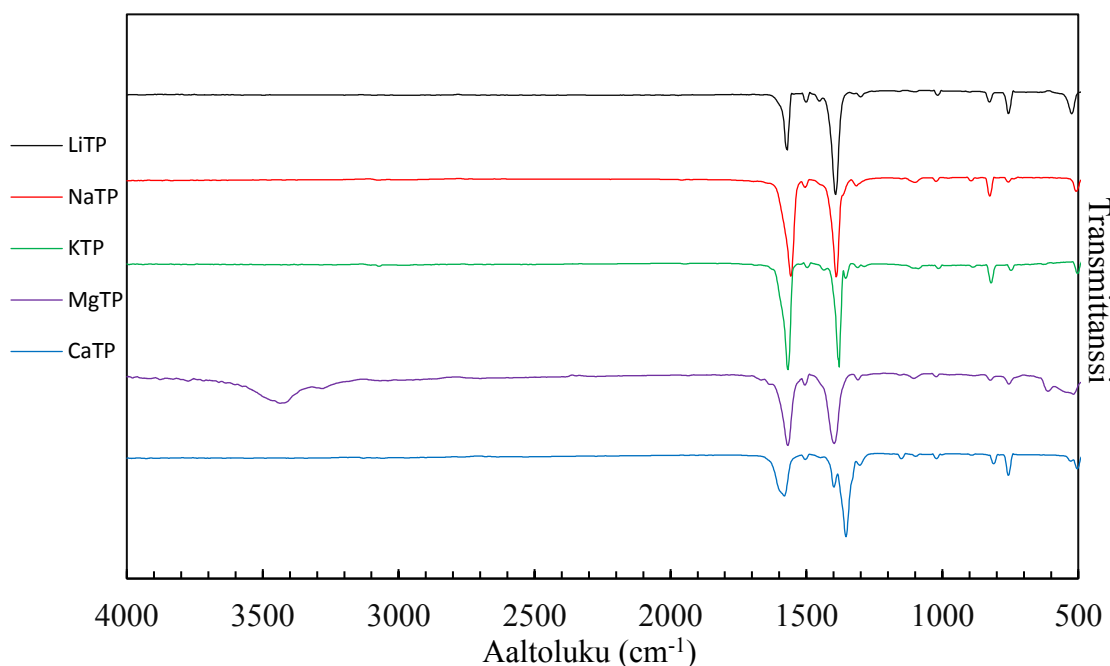
	Li_2TP (g/cm³)	Na_2TP (g/cm³)	K_2TP (g/cm³)	MgTP (g/cm³)	CaTP (g/cm³)
Ohutkalvon tiheys	1,40	1,66	1,61	1,43	1,70
Bulkkimuodossa olevan rakenteen tiheys	1,60	1,91	1,82	1,71	2,03

LiTP -ohutkalvon XRR-menetelmällä määritetty tiheys on pienempi kuin NaTP - ja KTP -ohutkalvojen tiheydet. KTP -ohutkalvojen tiheys on hieman pienempi kuin NaTP -ohutkalvojen, mikä johtuu luultavasti suuremmasta K-O-sidospituudesta verrattuna lyhempään Na-O-sidospituuteen. Na-O-sidospituus on lyhempi, jolloin rakenne on tiiviimpi, ja tiheys on suurempi kuin KTP -rakenteella. Sidospituudet eivät selitä, miksi litiumtereftalaattirakenteella on pienin tiheys. Litiumioni on kevyt, mikä pienentää tiheyttä. Natrium- ja kaliumtereftalaattirakenteissa ei ole vesimolekyylejä bulkkimuodossa, joten ilmankosteuden ei pitäisi vaikuttaa tiheyteen [36]. S-ryhmän tutkituista yhdisteistä vain Li_2TP -rakenteessa TPA:lla on γ -pakkautuminen bulkkimuodossa, muilla alkalimetalli-TPA-rakenteilla on β -pakkautuminen. Sähköstaattiset vuorovaikutukset TPA-anionien välillä vaikuttavat eniten syntyvään kiderakenteeseen ja pakkautumisenergiaan [26]. LiTP -rakenteen pieni tiheys johtuu luultavasti γ -pakkautumisesta. MgTP -ohutkalvonäytteiden tiheys on pienempi kuin NaTP - ja KTP -ohutkalvonäytteiden tiheydet. MgTP -rakenteessa magnesiumin etäisyys karboksylaattihapteen on lyhempi kuin CaTP -rakenteessa Ca-O-etäisyys. MgTP :n rakenteessa on vettä, mikä lisää huokoisuutta ja laskee tiheyttä. CaTP -ohutkalvojen kirjallisuusarvo kuivalle bulkkimuodossa olevalle rakenteelle on 2,03 g/cm³, ja rakenteelle, jossa on kolme vesimolekyyliä koordinoituna, on 1,71 g/cm³ [81]. Vesimolekyylien absorboituminen ja koordinoituminen

rakenteeseen laskee tiheyttä, koska syntyy huokoinen MOF-rakenne, jossa on paljon tyhjää tilaa. Mittaustulosten mukaan MgTP-rakenteeseen vesimolekyylit koordinoituvat heti kasvatuksen jälkeen, jolloin sen tiheys on pienempi kuin NaTP- ja KTP-rakenteella.

Tiheydet määritettiin myös 3,5-PDC:n perustuville alkali- ja maa-alkalimetallirakenteille. $\text{Na}_2\text{-3,5-PDC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$:n teoreettinen tiheys on $1,64 \text{ g/cm}^3$ [37] ja XRR-menetelmän avulla määritetty tiheys on noin $1,43 \text{ g/cm}^3$. K-3,5-PDC-rakenteesta ei löydy bulkkimuodossa kirjallisuusviitettä. Jos oletetaan, että K-3,5-PDC:lla on samanlainen molekyylikaava ja rakenne kuin $\text{Na}_2\text{-3,5-PDC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$:lla, niin voidaan määrittää ohutkalvonäytteiden mahdolliset tiheydet kriittisen kulman avulla. Teoreettista tiheyttä ei voida laskea koska ei tiedetä Z:n arvoa, eikä yksikkökopin tilavuutta. K-3,5-PDC-ohutkalvon tiheys kriittisen kulman avulla olisi tällöin $1,18 \text{ g/cm}^3$. Trendi on sama kuin tereftalaattihapon kanssa, eli K-3,5-PDC:n tiheys on pienempi kuin Na-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen tiheys. Kaliumionilla on pidemmät sidospituudet karboksylaattihapteen, jolloin rakenne ei ole yhtä tiivis kuin Na-3,5-PDC:n rakenne. $\text{Mg(3,5-PDC)(H}_2\text{O)}$ -ohutkalvonäytteiden keskimääräinen tiheys on $1,43 \text{ g/cm}^3$ ja kirjallisuusviitteestä saatu arvo on $1,21 \text{ g/cm}^3$ [45]. Mg-3,5-PDC-ohutkalvojen laskettu tiheys on suurempi kuin teoreettinen tiheys, mikä voi johtua vesimolekyylien puuttumisesta ohutkalvorakenteesta. Vesimolekyylit eivät ole koordinoituneet ohutkalvon rakenteeseen ennen XRR-mittauksia, jolloin rakenne on tiiviimpi ja tiheämpi. Tämän todistaa myös FTIR-spektri, jossa ei näy koordinoitunutta vettä. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen tiheys laskee arvoon $0,94 \text{ g/cm}^3$, suhteellisen il-mankosteuden ollessa 75 %, mikä vastaa kirjallisuusarvoa lähemmin.

Alkali- ja maa-alkalimetallikationit ovat herkkiä hydrolysoitumaan etupäässä ionisidosten takia, joten s-ryhmän metalleja sisältävä MOF-rakenne on herkempi kosteudelle verrattuna siirtymämetalleihin perustuviin MOF-rakenteisiin [7]. Alkalimetalli-tereftalaattirakenteista LiTP, NaTP ja KTP eivät absorboi vettä rakenteeseensa. MgTP ohutkalvoon koordinoituu heti kasvatuksen jälkeen vettä, mikä näkyy kuvasta 72. CaTP-ohutkalvoon koordinoituu vettä hitaasti huoneilman kosteudesta [81].



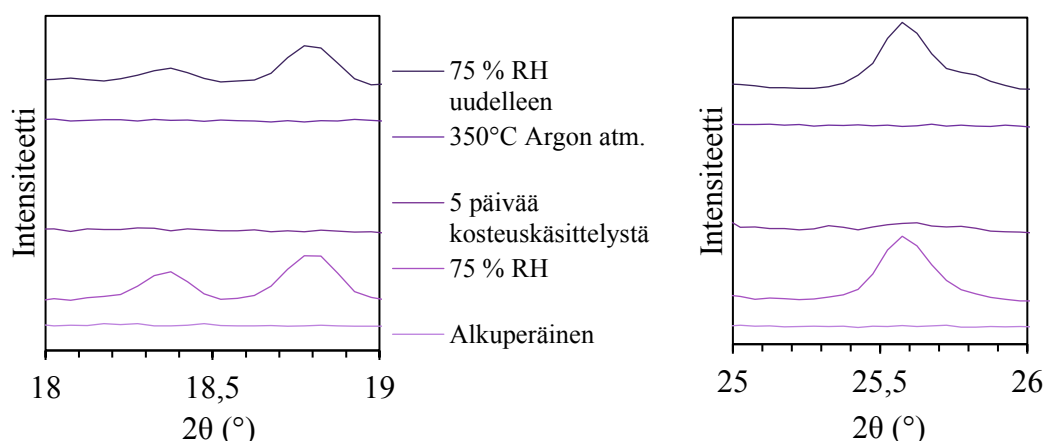
Kuva 72. LiTP- [11], NaTP-, KTP-, MgTP- ja CaTP-ohutkalvonäytteiden [81] FTIR-spektrit. Kaikilla on silloittunut metallikompleksi. Kasvatusten jälkeen vain MgTP-ohutkalvon rakenteeseen on absorboitunut vettä aaltoluvun 3400 cm^{-1} kohdalla olevan värähdyksen perusteella.

Tereftalaattiin perustuvat litium-, natrium-, kalium-, magnesium- ja kalsiumrakenteet olivat kiteisiä ohutkalvomuodossa kasvatettuna ALD/MLD-menetelmällä. NaTP-ohutkalvonäytteet olivat stabiileja kosteus- ja lämpökäsittelyissä. KTP-ohutkalvojen kiteisyys hiukan muuttui kosteuskäsittelyssä. MgTP-ohutkalvojen kiteisyys hävisi kokonaan 350 °C lämpötilan lämpökäsittelyssä, koska koordinoitunut vesi irtoaa. Kirjallisuusviitteen mukaan bulkkimuodossa oleva magnesiumtereftalaatti menettää kaksi vesimolekyyliään 265 °C :ssa, eli 17 % massastaan [36]. Kalsiumtereftalaatin kiteisyys lisääntyy huoneilmassa säilytyksessä- ja kosteuskäsittelyssä [81]. Myös sinkkiasetaatilla ja tereftalaattihapolla on saatu kasvatettua kiteistä ohutkalvoa. Kasvatustemperatuurin ollessa alle 300 °C , olivat ohutkalvot amorfisia, mutta ne kiteytyivät 60 % suhteellisessa ilmankosteudessa [13].

Na-3,5-PDC-ohutkalvon rakenne on kiteinen heti ALD/MLD-kasvatusten jälkeen, vaikka FTIR-spektrin mukaan vettä ei ole koordinoituneena rakenteeseen. Kiteisyys muuttuu huoneilmassa säilytyksen seurauksena ja vesi koordinoituu rakenteeseen vapaaseen ligandipaikkaan, koska alkuperäiset 2θ-arvolla olleet piikit eivät häviä, vaan uusia piikkejä syntyy. Lämpökäsittelyssä 350 °C lämpötilassa koordinoitunut vesi lähtee rakenteesta,

mutta kiteisyys säilyy. Kirjallisuusviitteen mukaan $\text{Na}_2(3,5\text{-PDC})(\text{H}_2\text{O})_4$ menettää 25 % painostaan, eli kaiken koordinaatioveden 75–168 °C lämpötilassa, minkä jälkeen sama massa pysyy 520 °C asti [37]. Jos MOF-ohutkalvon kiteinen rakenne ei tuhoudu vaikka siihen varastoitu kaasu poistettaisiin huokosista, voi tällainen materiaali soveltua käytettäväksi polttokennoissa ja muissa tulevaisuuden energiaratkaisuissa [58]. K-3,5-PDC on stabiili kosteus- ja lämpökäsittelyissä. Sen kiteisyys ja koostumus eivät muutu käsittelyiden vaikutuksesta, ja sen rakenteeseen koordinoituu vesi heti kasvatusten jälkeen. Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteet kasvoivat alun perin amorfisina kaikissa kasvatuslämpötiloissa. Huoneilmassa, eli noin 30 % suhteellisessa ilmakeudessa, säilytettynä ohutkalvon rakenne pysyy amorfisena. 75 % suhteellisen ilmakeuden kosteuskäsittelyssä ohutkalvo muuttuu hyvin kiteiseksi GIXRD-datan perusteella. Tämä kiteisyys säilyy tarkasteltavan ajan kuivemmassa huoneilmassa säilytettynäkin. Lämpökäsittelyn seurauksena ohutkalvon rakenteesta poistuu koordinoitunut vesi, ja rakenne on taas amorfinen. Prosessi on reversiibeli, koska uudessa kosteuskäsittelyssä ohutkalvosta tulee uudelleen kiteinen. Kirjallisuusviitteen mukaan bulkkimuodossa $\text{Mg}(3,5\text{-PDC})(\text{H}_2\text{O})$ -materiaali pystyy reversiibelisti varastoimaan vetyä ja hiilidioksidia. Rakenteessa on bulkkimuodossa 11 % tyhjää tilaa ja koordinaatioveden poistuessa tyhjää tilaa on 38,7 % [45].

Mg-3,5-PDC-ohutkalvonäytteen tiheys laskee kosteuskäsittelyssä, minkä voi selittää huokoisen MOF-rakenteen syntymisellä. Tiheys laskee entisestään viisi päivää kosteuskäsittelyn jälkeen. Rakenne on kiteinen, mutta osa GIXRD-analyysin piikeistä on hävinnyt huoneilmasäilytyksen jälkeen. Luultavasti pieni osa koordinoituneesta vedestä irtoaa rakenteesta, mutta kiteisyys ja huokoinen rakenne säilyvät, jolloin tiheys laskee entisestään. FTIR-spektrissä ei näy muutoksia aaltoluvun 3400 cm^{-1} kohdalla ilmassa säilyttämisen jälkeen, joten suurin osa koordinoituneesta vedestä säilyy rakenteessa. Suurin osa GIXRD-piikeistä säilyy 30 % suhteellisen kosteuden huoneilmassa säilytyksen aikana. Kuvasta 73 nähdään, kuinka osa piikeistä häviää viiden päivän huoneilmassa säilytyksen jälkeen. Nämä hävinneet intensiteettihiiput näkyvät GIXRD-kuvaajasta, joka on otettu lämpökäsittelyn jälkeisestä uudessa kosteuskäsittelyssä olleesta ohutkalvonäytteestä.



Kuva 73. Osa koordinoituneesta vedestä poistuu Mg-3,5-PDC-ohutkalvon rakenteesta. 2θ -arvon $18\text{--}19^\circ$ välillä olevat intensiteettihiiput häviävät 5 päivää huoneilmassa säilytyksen jälkeen. Samoin 2θ -arvon $25\text{--}26^\circ$ välillä oleva huippu häviää.

11 Yhteenveto

Metalli-orgaaninen runkorakenne (MOF) koostuu epäorgaanisista keskuksista, jotka ovat yhdistyneet toisiinsa orgaanisten ligandien avulla. MOF-rakenteelle on tyypillistä suuri ominaispinta-ala ja huokoisuus. Huokosten kokoa pystytään muokkaamaan vaihtamalla orgaanisia ligandeja tai epäorgaanista osaa. Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia MOF-materiaaleja on syntetisoitu bulkkimuodossa, mutta ohutkalvomuodossa niitä on tutkittu vähän. Yleensä orgaanisena ligandina rakenteissa on karboksyylihapporyhmiä sisältäviä aromaattisia litteitä molekyylejä.

Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvia MOF-materiaaleja on ehdotettu litiumioniakkujen korvaajiksi. Alkali- ja maa-alkalimetallit ovat ympäristöystävällisiä, kevyitä ja halpoja akkumateriaaleja. Esimerkiksi natriumtrefalaattia on testattu anodina ja se pystyy irrottamaan reversiibelisti kaksi natriumionia. Kevyt metallinen rakenne alentaa materiaalin tiheyttä, jolloin siihen pystyy varastoitumaan paremmin pieniä molekyylejä, kuten H_2 -, CH_4 -, ja CO_2 -molekyylejä.

Alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat MOF-materiaalit ovat hyödyllisempiä kasvatettuna ohutkalvomuotoon kolmiulotteiselle substraatille, jolloin varauksenkuljettajien diffundoitumismatka lyhenee, ja elektrodin ominaispinta-ala sekä tehotiheys kasvavat. ALD/MLD-menetelmä on paras mikroakkujen valmistusmenetelmä, koska sillä saadaan

kasvatettua laadukasta ohutkalvoa kolmiulotteiselle substraatille. MOF-ohutkalvoja voitaisiin hyödyntää ohutkalvomuodossa myös sensoreina, jos ohutkalvon rakenteeseen absorboituvat molekyylit aiheuttavat mekaanista rasitusta.

Kokeellisessa osuudessa kasvatettiin metalli-orgaanisia ohutkalvoja alkali- ja maa-alkalimetallilähtöaineista. Orgaanisina lähtöaineina käytettiin tereftalaattihappoa ja 3,5-pyridiiniidikarboksyylihappoa. Tereftalaattihapon ja thd-molekyylin perustuvien litium-, natrium-, kalium-, magnesium- ja kalsiumyhdisteiden kanssa kasvaa kiteistä ohutkalvoa ALD/MLD-menetelmällä. Magnesium- ja kalsiumtereftalaattirakenteeseen koordinoituu vettä. Kiteistä ohutkalvoa saadaan aikaiseksi myös 3,5-pyridiiniidikarboksyylihaposta yhdessä litium-, natrium-, kalium ja magnesium-thd-yhdisteiden kanssa. 3,5-PDC-ohutkalvot ovat kiteisempiä kuin tereftalaattihapolla kasvatetut ohutkalvot. Magnesium-MOF-ohutkalvoilla saattaa olla kaasun varastoisominaisuuksia, koska sen rakenteeseen koordinoituu reversiibelisti vettä kosteus- ja lämpökäsittelyissä.

12 Jatkotutkimusehdotukset

Jatkotutkimuksissa olisi hyvä optimoida kasvatusparametreja lisää, ja selvittää millä parametreilla saadaan laadukkainta ja kiteisintä ohutkalvoa ALD/MLD-menetelmällä. Tämän jälkeen käyttäen parhaita parametreja voitaisiin kasvattaa kiteiset MOF-ohutkalvonäytteet ruostumattomalle terässubstraatille ja testata kalvon ominaisuuksia anodina. Na-3,5-PDC-, K-3,5-PDC- ja Mg-3,5-PDC-ohutkalvojen paksuuksia, lineaarista kasvua ja pulssipituuksien saturoitumista kannattaisi tutkia AFM- ja SEM-menetelmillä, koska XRR-menetelmä ei toiminut kyseisten ohutkalvonäytteiden kanssa suuren karheuden takia.

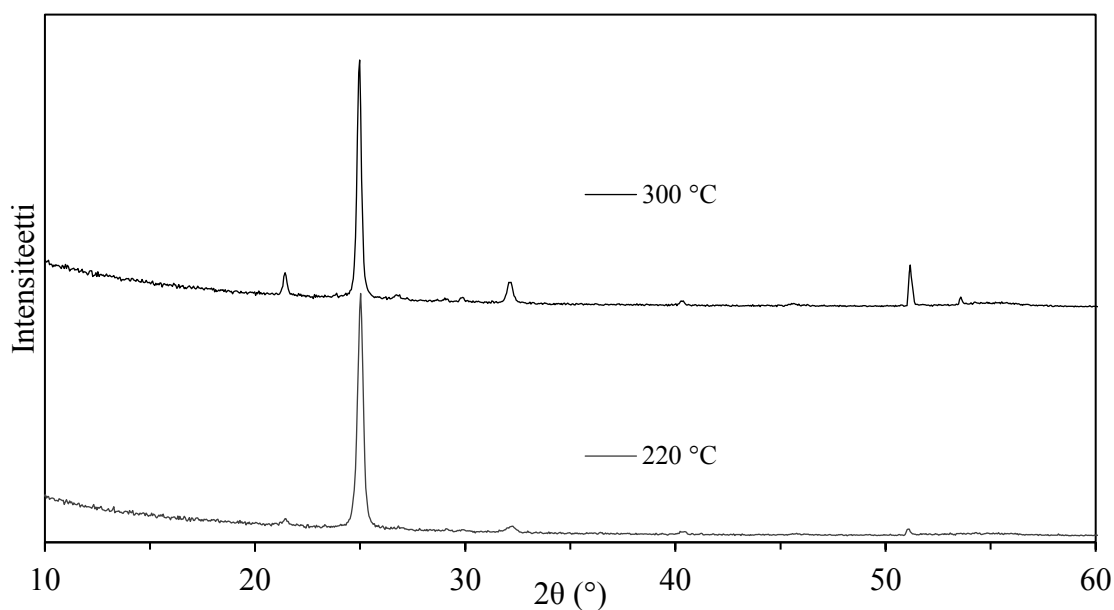
Mg-3,5-PDC on kiraalinen bulkkimuodossa, mikä on harvinaista MOF-materiaaleille. Se muodostaa kiraalisen heksagonisen rakenteen. Kiraalisuutta olisi mielenkiintoista tutkia ohutkalvomuodossakin, koska kiraalisilla MOF-materiaaleilla voi olla paljon potentiaalisia sovelluskohteita, esimerkiksi kiraalinen erottaminen, enantioselektiiviset katalyytit ja epälineaarinen optiikka. [45]

Osa ohutkalvonäytteistä absorboi vettä itseensä ja veden absorboitumista voitaisiin keilla estää esimerkiksi Al_2O_3 -suojakerroksen avulla [13], mutta alumiinioksidikerros ei

ole toimiva akkusovelluksissa. Kosteutta vastaan voidaan suojautua myös muodostamalla hydrofobisia ryhmiä MOF-rakenteessa olevien huokosten pinnalle, joko muuntelemalla orgaanisia ligandeja jälkisynteessin avulla [20]; käyttämällä alun perin orgaanisia ligandeja, joissa on hydrofobiset sivuketjut [21]; tai kasvattamalla hydrofobista pinta-aktiivista kerrosta ohutkalvojen päälle [22].

Jatkotutkimusehdotuksena olisi kasvattaa ohutkalvoja alkali- ja maa-alkalimetalleilla ja valita orgaaniseksi lähtöaineiksi sopivia isohkoja litteitä aromaattisia ligandeja, joilla on kaksi karboksyyli ryhmää. Vaihtelemalla orgaanista lähtöainetta systemaattisesti, voitaisiin löytää suuri määrä erilaisia MOF-ohutkalvorakenteita. Hyvä lähtökohta olisi yrittää kasvattaa ohutkalvorakennetta, jota on jo saatu syntetisoitua kirjallisuusviitteiden mukaan bulkkimuodossa kolmiulotteiseksi metalli-orgaaniseksi rakenteeksi. Erityisesti rakenteet, joissa on vettä koordinoituneena, ovat mielenkiintoisia, koska jos vesi pystytään reversiibelisti poistamaan ja palauttamaan rakenteeseen, saatetaan muitakin kaasumolekyyliä pystyä reversiibelisti varastoimaan ohutkalvoon.

Kokeellisessa osuudessa kokeiltiin kasvattaa Ca-3,5-PDC ohutkalvoa, mutta sekä alkuperäiset, että kosteuskäsittelyn jälkeiset ohutkalvot olivat amorfisia. Lisäksi niiden paksuuksia ei voitu määrittää suuren karheuden takia. FTIR-spektrin karboksylaattivä-rähdykset olivat leveitä, mikä viittaa amorfisuuteen ja epäjärjestäytyneisyyteen. Rakenteessa oli kuitenkin vettä. Kirjallisuusviitteistä ei löytynyt tietoa Ca-3,5-PDC-rakenteesta. Myös Li-3,5-PDC-rakennetta kokeiltiin kasvattaa ohutkalvomuotoon, mutta tuloksia ei analysoitu tarkemmin. Mielenkiintoista olisi tutkia Li-3,5-PDC-ohutkalvon kasvua ja ominaisuuksia tarkemmin, koska sillä on kiteinen ohutkalvorakenne heti kasvatusten jälkeen (Kuva 74). Todennäköisesti sen rakenne ei ime vettä itseensä, koska bulkkimuodossakaan siihen ei koordinoitu vettä [30]. FTIR-spektrin mukaan Li-3,5-PDC:n rakenteessa ei ole vettä kasvatusten jälkeen.



Kuva 74. Li-3,5-PDC-ohutkalvot kasvavat kiteisenä valitulla lämpötilavälillä 220–300 °C.

Seuraavaksi voisi kokeilla esimerkiksi 2,6-naftaleenidikarboksyylihappoa orgaanisena lähtöaineena. Se on hyvin aromaattinen lähtöaine ja siitä on saatu syntetisoitua kolmiulotteisia rakenteita alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa bulkkimuodossa. Toinen potentiaalinen orgaaninen lähtöaine ALD/MLD-kasvatuksissa voisi olla bifenyyl-4,4'-diasetaattihappo, joka muodostaa komplekseja natriumionin kanssa. Natriumin kanssa se muodostaa kolmiulotteisen rakenteen bulkkimuodossa [59]. Myös litium- ja kalsiumionit muodostavat 2,6-naftaleenidikarboksyylaatin [28,50] ja 4,4'-bifenyylidikarboksyylaatin [49] kanssa koordinaatorakenteita bulkkimuodossa.

Lähteet

- [1] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy, *Nat.Mater.* **8** (2009) 481.
- [2] Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, Metal organic frameworks for energy storage and conversion, *Energy Storage Mater.* **2** (2016) 35-62.
- [3] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, MOF thin films: Existing and future applications, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1081-1106.

- [4] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, Thin films of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1418-1429.
- [5] K. M. Fromm, Coordination polymer networks with s-block metal ions, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 856–885.
- [6] D. Banerjee, J. B. Parise, Recent advances in s-block metal carboxylate networks, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 4704–4720.
- [7] A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO₂ capture, *Langmuir* **27** (2011) 6368-6373.
- [8] H. Park, J. F. Britten, U. Mueller, L.Y. Lee, J. Li, J. B. Parise, Synthesis, structure determination, and hydrogen sorption studies of new metal-organic frameworks using triazole and naphthalenedicarboxylic acid, *Chem. Mater.* **19** (2007) 1302-1308.
- [9] Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 742– 769.
- [10] E. Ahvenniemi, M. Karppinen, Atomic/molecular layer deposition: A direct gas-phase route to crystalline metal–organic framework thin films, *Chem. Commun.* **52** (2016) 1139-1142.
- [11] M. Nisula, M. Karppinen, Atomic/molecular layer deposition of lithium terephthalate thin films as high rate capability li-ion battery anodes, *Nano Lett.* **16** (2016) 1276-1281.
- [12] S. M. George, Atomic layer deposition: An overview, *Chem. Rev.* **110** (2010) 111-131.
- [13] L. D. Salmi, M. J. Heikkilä, E. Puukilainen, T. Sajavaara, D. Grosso, M. Ritala, Studies on atomic layer deposition of MOF-5 thin films, *Micropor Mesopor Mat* **182** (2013) 147-154.
- [14] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H. C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 3042-3066.

- [15] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. L. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, Frameworks for extended solids: Geometrical design principles, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 3–20.
- [16] O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, Designing higher surface area metal-organic frameworks: Are triple bonds better than phenyls? *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 9860-9863.
- [17] H.L. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal- organic framework, *Nature* **402** (1999) 276–279.
- [18] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Léonard, M. D. Allendorf, Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices, *Science* **343** (2014) 66–69.
- [19] (6.5.2016). Metal Organic Framework, 2008-2015 The University of Liverpool, <http://www.chemtube3d.com/solidstate/MOF-home.html>.
- [20] J. G. Nguyen, S. M. Cohen, Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 4560-4561.
- [21] D. Ma, Y. Li, Z. Li, Tuning the moisture stability of metal-organic frameworks by incorporating hydrophobic functional groups at different positions of ligands, *Chem. Commun.* **47** (2011) 7377-7379.
- [22] Y.-S. Yoo, V. Varela-Guerrero, H.-K. Jeong, Isorecticular metal-organic frameworks and their membranes with enhanced crack resistance and moisture stability by surfactant-assisted drying, *Langmuir* **27** (2011) 2652-2657.
- [23] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*. New York: Chapman & Hall, 1991.
- [24] (9.5.2016). The Cambridge Structural Database, CSD, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

- [25] T. Wen, D. Zhang, J. Zhang, Two-dimensional copper(I) coordination polymer materials as photocatalysts for the degradation of organic dyes, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12-14.
- [26] J. A. Kaduk, Terephthalate salts: Salts of monopositive cations, *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct.Sci.* **56** (2000) 474–485.
- [27] K. B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvag, Deposition of thin films of organic-inorganic hybrid materials based on aromatic carboxylic acids by atomic layer deposition, *Dalton Trans.* **39** (2010) 11628-11635.
- [28] D. Banerjee, S. J. Kim, J. B. Parise, Lithium based metal-organic framework with exceptional stability, *Cryst.Growth Des.* **9** (2009) 2500-2503.
- [29] O. Nilsen, K. Klepper, H. Nielsen, H. Fjellvåg, Deposition of organic-inorganic hybrid materials by atomic layer deposition, *ECS Trans.* **16** (2008) 3-14.
- [30] D. Banerjee, S. J. Kim, L. A. Borkowski, W. Q. Xu, J. B. Parise, Solvothermal synthesis and structural characterization of ultralight metal coordination networks, *Cryst.Growth Des.* **10** (2010) 709-715.
- [31] D. Banerjee, S. J. Kim, W. Li, H. H. Wu, J. Li, L. A. Borkowski, B. L. Phillips, J. B. Parise, Synthesis and structural characterization of a 3-D lithium based metal-organic framework showing dynamic structural behavior, *Cryst.Growth Des.* **10** (2010) 2801-2805.
- [32] D. Banerjee, L. A. Borkowski, S. J. Kim, J. B. Parise, Synthesis and structural characterization of lithium-based metal-organic frameworks, *Cryst.Growth Des.* **9** (2009) 4922-4926.
- [33] A. Clough, S.-T. Zheng, X. Zhao, Q. Lin, P. Feng, X. Bu, New lithium ion clusters for construction of porous MOFs, *Cryst.Growth Des.* **14** (2014) 897–900.
- [34] J. A. Bertke, A. G. Oliver, K. W. Henderson, Effects of the alkali-metal cation size on molecular and extended structures: Formation of coordination polymers and hybrid materials in the homologous series [(4-et-C₆H₄OM)·(diox)_n], M = li, na, K, rb, cs, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 1020-1027.

- [35] P. Siman, C. A. Trickett, H. Furukawa, O. M. Yaghi, L-aspartate links for stable sodium metal–organic frameworks, *Chem. Commun.* **51** (2015) 17463-17466.
- [36] G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, M. Khaddaj, G. P. Budova, I. L. Voroshilov, T. V. Grusha, A. D. Izotov, Preparation and properties of sodium, potassium, magnesium, calcium, and aluminum terephthalates, *Inorganic Materials* **39** (2003) 1292-1297.
- [37] W. Huang, X. Xie, K. Cui, S. Gou, Y. Li, Sodium ions directed self-assembly with 3,5-pyridinedicarboxylate (3,5-pdc) and 4-pyridinecarboxylate (4-pc), *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 875–884.
- [38] K. Sumida, C. M. Brown, Z. R. Herm, S. Chavan, S. Bordiga, J. R. Long, Hydrogen storage properties and neutron scattering studies of Mg₂(dobdc) - a metal-organic framework with open Mg²⁺ adsorption sites, *Chem. Commun* **47** (2011) 1157-1159.
- [39] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** (2009) 20637-20640.
- [40] S. K. I. Senkovska, Solvent-induced pore-size adjustment in the metal-organic framework [Mg₃(ndc)₃(dmf)₄] (ndc = naphthalenedicarboxylate), *J. Inorg. Chem.* (2006) 4564-4569.
- [41] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10870-10871.
- [42] J. A. Kaduk, Terephthalate salts of dipositive cations, *Acta Cryst.* **58** (2002) 815-822.
- [43] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids, *Acta Cryst.* **47** (1991) 192-197.
- [44] G. Guilera, J. W. Steed, Topological control in coordination polymers by non-covalent forces, *Chem. Commun.* (1999) 1563-1564.
- [45] A. Mallick, S. Saha, P. Pachfule, S. Roy, R. Banerjee, Selective CO₂ and H₂ adsorption in a chiral magnesium-based metal organic framework (mg-MOF) with open metal sites, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 9073-9080.

- [46] P. Liang, H. Liu, C. Yeh, C. Lin, V. Zima, Supramolecular assembly of calcium metal-organic frameworks with structural transformations, *Crystal Growth & Design* **11** (2011) 699-708.
- [47] R. H. Groeneman, J. L. Atwood, Terephthalate bridged coordination polymers based upon group two metals, *Crystal Engineering* **2** (1999) 241-249.
- [48] L. Wang, C. Mou, Y. Sun, W. Liu, Q. Deng, J. Li, Structure-property of metal organic frameworks calcium terephthalates anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **173** (2015) 235-2418/10.
- [49] C. Volkringer, J. Marrot, G. Ferey, T. Loiseau, Hydrothermal crystallization of three calcium-based hybrid solids with 2,6-naphthalene- or 4,4'-biphenyl-dicarboxylates, *Crystal Growth & Design* **8** (2008) 685-689.
- [50] C. A. Williams, A. J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, M. Schröder, Novel metal-organic frameworks derived from group II metal cations and aryldicarboxylate anionic ligands, *Crystal Growth & Design* **8** (2008) 911-922.
- [51] K. L. Gurunatha, K. Uemura, T. K. Maji, Temperature- and stoichiometry-controlled dimensionality in a magnesium 4,5-imidazoledicarboxylate system with strong hydrophilic pore surfaces, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 6578-6580.
- [52] L. R. W. Clegg, Synthesis and structures of alkali metal complexes of isophthalic acid: The interplay of organic supramolecular interactions and flexible metal coordination as structure-directing factors, *Cryst. Growth. Des.* **9** (2009) 1158-1163.
- [53] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, *Micropor. Mesopor. Mat.* **73** (2004) 3-14.
- [54] J. -. Niemela, A. J. Karttunen, M. Karppinen, Inorganic-organic superlattice thin films for thermoelectrics, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 10349-10361.
- [55] P. Sundberg, M. Karppinen, Organic and inorganic-organic thin film structures by molecular layer deposition: A review, *Beilstein J. Nanotechnology* **5** (2014) 1104-1136.
- [56] A. Tanskanen, M. Karppinen, Iron-based inorganic-organic hybrid and superlattice thin films by ALD/MLD, *Dalton Trans.* **44** (2015) 19194-19199.

- [57] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature* **427** (2004) 523–527.
- [58] C. G. Carson, G. Brunello, S. G. Lee, S. S. Jang, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, Structure solution from powder diffraction of copper 1,4-benzenedicarboxylate, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2014** (2014) 2140–2145.
- [59] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, Luminescent metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1330–1352.
- [60] J. Mao, L. Yang, P. Yu, X. Wei, L. Mao, Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with copper (II)-based metal-organic frameworks, *Electrochem. Commun.* **19** (2012) 29–31.
- [61] H. D. Zhang, P. Zhang, K. Q. Ye, Y. H. Sun, S. M. Jiang, Y. Wang, W. Q. Pang, Mesoporous material grafted with luminescent molecules for the design of selective metal ion chemosensor, *J Lumin* **117** (2006) 68–74.
- [62] Y. Yoo, Z. P. Lai, H. K. Jeong, Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth, *Micropor Mesopor Mat* **123** (2009) 100–106.
- [63] Y. S. Li, F. Y. Liang, H. G. Bux, W. S. Yang, J. Caro, Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* **354** (2010) 48–54.
- [64] D. Zacher, K. Yussenko, A. Betard, M. Meilikhov, T. Ladnorg, O. Shekhah, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, Multi-component liquid phase epitaxy of layer-based PCPs: Importance of deposition sequence, *Chem.Eur.J.* **17** (2011) 1448 – 1455.
- [65] O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann, C. Wöll, A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal–organic frameworks, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **12** (2010) 8092–8097.
- [66] G. Sauerbrey, Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance, *J. Physik* **155** (1959) 206–212.

- [67] M. Arnold, P. Kortunov, D. J. Jones, Y. Nedellec, J. Karger, J. Caro, Oriented crystallisation on supports and anisotropic mass transport of the metal–organic framework manganese formate, *Eur.J.Inorg.Chem.* **1** (2007) 60–64.
- [68] R. Ameloot, E. Gobechiya, H. Uji-i, J. A. Martens, J. Hofkens, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, Direct patterning of oriented metal–organic framework crystals via control over crystallization kinetics in clear precursor solutions, *Adv Mater* **22** (2010) 2685–2688.
- [69] Y. Yoo, H. K. Jeong, Rapid fabrication of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition, *Chem.Commun* **21** (2008) 2441–2443.
- [70] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, Spontaneously organized molecular assemblies. 1. formation, dynamics and physical properties of normal alkanolic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminium surface, *Langmuir* **1** (1985) 45–52.
- [71] O. Shekhah, Layer-by-layer method for the synthesis and growth of surface mounted metal–organic frameworks (SURMOFs), *Materials* **3** (2010) 1302–1315.
- [72] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R.A. Fischer, C. Wöll, Step-by-step route for the synthesis of Metal–Organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 15118–15119.
- [73] M. Kind, C. Wöll, Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol, *Prog Surf Sci* **84** (2009) 230–278.
- [74] A. Schoedel, C. Scherb, T. Bein, Oriented nanoscale films of Metal–Organic frameworks by room-temperature gel-layer synthesis, *Angew.Chem.Int.Ed.* **49** (2010) 7225–7228.
- [75] S. Hermes, F. Schroder, R. Chelmowski, C. Wöll, R.A. Fischer, Selective nucleation and growth of Metal–Organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on au(111), *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13744–13745.
- [76] K. Sumida, D. Stuck, L. Mino, J. Chai, E. D. Bloch, O. Zavorotynska, L. J. Murray, M. Dinca, S. Chavan, S. Bordiga, M. Head-Gordon, J. R. Long, Impact of metal and anion

substitutions on the hydrogen storage properties of M-BTT metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 1083–1091.

[77] A. C. Jones and M. L. Hitchman, "Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications," The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K, 2009.

[78] L.D. Salmi, E. Puukilainen, M. Vehkamäki, M.J. Heikkilä, M. Ritala, Atomic layer deposition of Ta₂O₅/polyimide nanolaminates, *Chem.Vap.Deposition* **15** (2009) 221–226.

[79] J. Liu, B. Yoon, E. Kuhlmann, M. Tian, J. Zhu, S. M. George, Y. Lee, R. Yang, Ultralow thermal conductivity of atomic/molecular layer-deposited hybrid organic/inorganic zirconium thin films, *Nano Lett.* **13** (2013) 5594-5599.

[80] R. L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 121301.

[81] E. Ahvenniemi, M. Karppinen, In-situ atomic/molecular layer-by-layer deposition of metal-organic framework thin films from gaseous precursors, *Manuscript* (2016) .

[82] K. B. Klepper, O. Nilsen, P. Hansen, H. Fjellvåg, Atomic layer deposition of organic–inorganic hybrid materials based on saturated linear carboxylic acids, *Dalton Trans.* **40** (2011) 4636-4646.

[83] R. W. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent, A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications, *Materials Today* **17** (2014) 236-2466.

[84] H. Kim, C. Cabral, C. Lavoie, S. M. Rossnagel, Diffusion barrier properties of transition metal thin films grown by plasma-enhanced atomic-layer deposition, *J.Vac.Sci.Technol.B.* **20** (2002) 1321-1326.

[85] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal–organic framework materials as chemical sensors, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1105–1125.

[86] M. Usman, S. Mendiratta, K.-L. Lu, Metal–organic frameworks: New interlayer dielectric materials, *ChemElectroChem* **2** (2015) 786–788.

- [87] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. Van Gorp, W. Vanderlinden, S. De Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films, *Nat.Mat.* (2015) .
- [88] G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, C.-H. S. Wu, Chelates of β -diketones. V. preparation and properties of chelates containing sterieally hindered ligands, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 73–76.
- [89] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I. B. Magdau, T. C. Heine, C. Wöll, A novel series of isorecticular metal organic frameworks: Realizing metastable structures by liquid phase epitaxy. *Sci.Rep.* **2** (2012) 921.
- [90] J. F. M. Oudenhoven, L. N. Baggetto, H. L. Peter, All-solid-state lithium-ion micro-batteries: A review of various three-dimensional concepts, *Adv.Energy Mater.* **1** (2011) 10– 33.
- [91] (09.08.2016). Technical insight, Philippe Vereecken on 3D thin-film batteries, <http://magazine.imec.be/data/28/reader/reader.html#!preferred/1/package/28/pub/33/page/8>.
- [92] M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribiere, P. Poizot, J.-M. Tarascon, Conjugated dicarboxylate anodes for li-ion batteries, *Nat.Mater.* **8** (2009) 120– 125.
- [93] B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, Carbonyls: Powerful organic materials for secondary batteries, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1402034.
- [94] C. Wang, Y. Xu, Y. Fang, M. Zhou, L. Liang, S. Singh, H. Zhao, A. Schober, Y. Lei, Extended π -conjugated system for fast-charge and -discharge sodium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 3124-3130.
- [95] K. M. Abraham, Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells, *Solid State Ionics* **7** (1982) 199-212.
- [96] L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. L. Tirado, Electrochemical alkali metal intercalation into $(\text{BiS})_{1.17}(\text{NbS}_2)_2$, *Solid State Ionics* **70–71** (1994) 439-444.

- [97] B. L. Ellis, L. F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid. St. M.* **16** (2012) 168-177.
- [98] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 3680-3688.
- [99] A. L. Goodwin, Organic crystals: Packing down, *Nat Mater* **9** (2010) 7-8.
- [100] Y. Park, D. Shin, S. H. Woo, N. S. Choi, K. H. Shin, S. M. Oh, K. T. Lee, S. Y. Hong, Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries, *Adv Mater* **24** (2012) 3562-3567.
- [101] L. Zhao, J. Zhao, Y. Hu, H. Li, Z. Zhou, M. Armand, L. Chen, Disodium terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery, *Advanced Energy Materials* **2** (2012) 962-965.
- [102] (25.01.2016). THD-molekyyli, Cole-Parmer, http://www.coleparmer.com/Product/2_2_6_6_Tetramethyl_3_5_heptanedione_98_25g/EW-88178-74.
- [103] Z. Giedraityte, P. Sundberg, M. Karppinen, Flexible inorganic-organic thin film phosphors by ALD/MLD, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 12316-12321.
- [104] E. Ahvenniemi, M. Karppinen, ALD/MLD processes for mn and co based hybrid thin films, *Dalton Trans.* **45** (2016) 10730-10735.
- [105] F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose, J. -. Maes, Characterization of a surface coating formed from carboxylic acid-based coolants, *Applied Spectroscopy* **53** (1999) 1528-1534.
- [106] H. F. Shurvell, Handbook of vibrational spectroscopy - sample characterisation and spectral data processing, 3rd ed., J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2002, pp. 1783-1816.
- [107] H. T. Varghesea, C. Y. Panicker, D. Philip, K. Sreevalsan, V. Anithakumary, IR, raman and SERS spectra of disodium terephthalate, *Spectrochim. Acta, Part A* **68** (2007) 817-822.

- [108] K. R. Surati, Synthesis, spectroscopy and biological investigations of manganese(III) schiff base complexes derived from heterocyclic β -diketone with various primary amine and 2,2'-bipyridyl, *Spectrochim. Acta. A.* **79** (2011) 272-277.
- [109] W. Huang, D. Hua, S. Gou, H. Qian, H. - Fun, S. S. S. Raj, Q. Meng, Dinuclear copper(II) complexes with different bridging connectors, *J. Mol. Struct.* **649** (2003) 269-278.